

N° D'ORDRE
313

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard POUYET

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

COMPORTEMENT

PHOTOCHIMIQUE DE QUELQUES AMINES PRIMAIRES
ALIPHATIQUES SIMPLES EN SOLUTION

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 Juin 1963 devant la Commission d'Examen.

MM. M. AUMÉRAS..... Président

J. COLONGE }
J. JANIN } Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1963

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard POUYET

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

COMPORTEMENT

PHOTOCHIMIQUE DE QUELQUES AMINES PRIMAIRES
ALIPHATIQUES SIMPLES EN SOLUTION

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 Juin 1963 devant la Commission d'Examen.

MM. M. AUMÉRAS.....	Président
J. COLONGE	} Examineurs
J. JANIN	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1963



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD.
DOUIN, Henri EYRAUD.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseur

M. MESNARD.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, *Minéralogie*.
DEJARDIN, *Physique Générale*.
COURTY, *Chimie-physique*.
PRETTE, *Chimie industrielle*.
KUHNER, *Botanique*.
MALÉCOT, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
PARIS, *Chimie minérale*.
AUMÉRAS, *Chimie*.
COLONGE, *Chimie organique*.
FLANDRIN, *Géologie appliquée*.
JANIN, *Physique expérimentale*.
BERNARD, *Physique industrielle*.
DUFAY Jean, *Astronomie*.
NIGON, *Zoologie expérimentale*.
GAUTHIER Henri, *Géologie générale*.
VIRET, *Géologie générale*.
WAUTIER, *Zoologie*.

MM. CHOPIN, *Chimie biologique*.
CUEILLERON, *Chimie*.
BRACONNIER, *Calcul Différentiel et Intégral*.
EYRAUD Charles, *Chimie-Physique appliquée*.
SARAZIN, *Physique Nucléaire*.
PERES, *Physiologie*.
MESNARD, *Electronique*.
GRANDMONTAGNE, *Physique*.
BOIDIN, *Microbiologie et Mycologie*.
BOUTILLIER, *Minéralogie*.
LAFOUCRIÈRE, *Physique Nucléaire*.
DREUX, *Chimie organique*.
TEICHNER, *Chimie industrielle*.
PAVANS de CECCATTY, *Zoologie*.
DUFAY Maurice, *Physique de l'Atmosphère*.
MERLIN, *Chimie analytique*.
FRAISSE, *Mathématiques*.

Professeurs sans Chaire

MM. GAUME, *Physique*.
PHILBERT, *Physique Nucléaire*.
COHEN-ADAD, *Chimie*.
DEPRAZ, *Physique Nucléaire*.
FERON, *Mathématiques*.
LAFORGUE, *Physique*.
DAVID Louis, *Géologie générale*.
GAUTHIER Jean, *Chimie*.
LEGAY, *Zoologie expérimentale S.P.C.N.*

MM. UZAN, *Physique S.P.C.N.*
CHENEVOY, *Géologie appliquée*.
CHANEL, *Psychophysiologie*.
ASCH, *Physique*.
GINET, *Zoologie*.
MICHEL, *Minéralogie*.
MAURY, *Mathématiques*.
DUCET, *Biologie végétale*.

Maîtres de Conférences

M^{lle} MAITROT, *Physique*.

M^{me} ERICSON, *Physique Générale*.

MM. GEVIN, *Géologie générale*.

PONASSE, *Mathématiques*.

MARTEL, *Mécanique*.

CHERY, *Physique*.

LEFEBVRE, *Mathématiques*.

d'INCAN, *Physique*.

PERNET, *Mathématiques*.

M^{lle} GAUTHERON, *Chimie Biologique*.

MM. BERGEON, *Physique C.S.U.*

MATHIEU, *Mécanique des Fluides*.

LUBET, *Physiologie*.

ERBEIA, *Physique*.

DESCOTES, *Chimie organique*.

PICARD, *Mathématiques*.

LEMOIGNE, *Botanique*.

Maître de Conférences-adjoint

M. PIERRON, *Chimie*.

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX.

Conseiller Administratif

M. BURNET.

A MES PARENTS

En témoignage de mon affectueuse
reconnaissance.

A MA FEMME

En témoignage de ma vive affec-
tion.

A MA SŒUR

A Monsieur le Professeur M. AUMERAS

En témoignage de mon respect et
de ma gratitude.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale II de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de M. le Professeur M. Auméras.

Nous sommes heureux de lui témoigner notre respectueuse et profonde gratitude pour l'intérêt avec lequel il a suivi nos recherches, ainsi que pour les encouragements et les conseils qu'il nous a prodigués. Nous le prions de trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a toujours accordée.

Que M. le Professeur J. Colonge, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle, qui a bien voulu s'intéresser à notre travail et a accepté de faire partie de notre jury, trouve ici l'assurance de notre respectueuse reconnaissance.

Nos remerciements s'adressent également à M. le Professeur J. Janin, qui a bien voulu faire partie de notre jury.

Enfin, qu'il nous soit permis d'exprimer nos remerciements à M. P. Douzou, Sous-directeur du laboratoire de Biophysique du Muséum National d'Histoire Naturelle, dont les conseils nous ont été précieux en certaines circonstances.

INTRODUCTION

La photochimie, c'est-à-dire l'étude des réactions chimiques sous l'influence de la lumière, est une technique qui permet de créer et de mettre en évidence des transformations ou des étapes intermédiaires qui sont souvent insaisissables par d'autres méthodes. L'application d'une telle technique est souvent bénéfique en ce sens qu'elle peut éclairer ou suggérer des mécanismes possibles pour certaines réactions. Elle présente l'avantage de ne pas être brutale et d'être, à ce point de vue, bien plus intéressante que la radiochimie qui est beaucoup moins sélective.

Déjà en 1923, Paul Job (1) entrevoyait l'importance de la photochimie comme agent spécifique :

« ... il est probable que chaque longueur d'onde a une action spécifique, c'est-à-dire qu'elle ne peut fournir aux molécules que l'énergie critique nécessaire à l'accomplissement d'une seule réaction. Si donc nous parvenions à connaître pour chacune de ces réactions la longueur d'onde qui lui correspond, nous serions capable de la produire à l'exclusion de toutes les autres. »

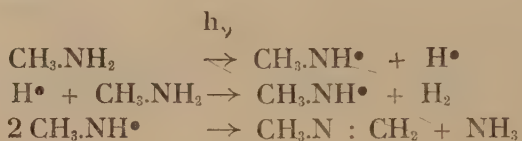
De telles prévisions se sont trouvées être quelquefois en défaut ou ne sont pas encore réalisées, il n'en demeure pas moins que la photochimie s'est montrée un terrain d'étude très fertile, si l'on en juge par le nombre de travaux publiés sur ce sujet.

Parmi tous les composés étudiés jusqu'ici au point de vue photochimique, les composés organiques contenant de l'azote sont vraisemblablement ceux qui ont été le moins employés. De plus, les amines occupent dans cette étude une place tout à fait modeste.

Les principales réactions sur ces composés ont porté sur la phase vapeur ou sur le produit liquide à l'état pur.

En phase vapeur, un certain nombre d'auteurs ont étudié le comportement photochimique des amines. Déjà en 1927,

J. R. Bates et H. S. Taylor (2) étudiaient la photosensibilisation par le mercure et examinaient dans le cadre de ce travail la photolyse de l'éthylamine. Ils obtenaient de l'hydrogène et de très petites quantités d'azote. En 1931, H. J. Emeléus et H. S. Taylor (3) étudiaient la photodécomposition de l'éthylamine et de la méthylamine en présence d'éthylène. Ils mettaient en évidence de l'hydrogène, de l'acétylène, du méthane, de l'éthane, de l'azote et un liquide de composition incertaine. Plus tard, ces travaux repris par H. J. Emeléus et L. J. Joley (4) ont montré qu'il y avait formation d'hydrogène et aussi d'ammoniac. Ces auteurs ont admis le schéma suivant pour représenter la réaction :



Par la suite, C. H. Bamford (5) étudiant quelques amines primaires et secondaires a admis comme réaction primaire l'arrachement de l'hydrogène fixé sur l'azote ; les radicaux obtenus à partir des amines secondaires se recombinent en donnant l'amine initiale et un « radical bivalent » qui se polymérise. Cet auteur a indiqué aussi la possibilité de formation d'une base de Schiff, $\text{R.CH}_2\text{N} : \text{CH.R}$, et d'ammoniac au cours de la photolyse des amines primaires.

Dans le cas de la méthylamine, ces études complétées par O. C. Wetmore et H. A. Taylor (6) ainsi que par C. I. Johnson et H. A. Taylor (7), ont été reprises plus récemment par J. S. Watson et B. de B. Darwent (8). Ces deux derniers auteurs ont obtenu lors de la photolyse de la méthylamine la formation de triméthyl-1, 3, 5 hexahydrotriazine, d'ammoniac et d'hydrogène, comme produits de la réaction principale. Ils ont admis eux aussi comme réaction primaire la formation de $\text{CH}_3\text{NH}\bullet$.

Signalons enfin que H. Gesser, J. T. Mulhaupt et J. E. Griffiths (9) ont confirmé les données de Bamford sur la photolyse de la triméthylamine, qui, à 100°C conduit à de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane et à un polymère huileux ; toutefois ils n'ont pas pu identifier les produits formés au cours de la réaction primaire.

De ces travaux, nous retiendrons que l'on est conduit à

admettre, que, lors de la photolyse des amines en phase vapeur, celles-ci sont décomposées par la rupture initiale de la liaison N-H en donnant des radicaux libres. Des réactions secondaires postérieures conduisent à la formation de divers produits. Ainsi, la méthylamine fournirait principalement de l'hydrogène, de l'ammoniac et un polymère, à côté de petites quantités de méthane et d'azote.

Le mécanisme des réactions conduisant à la formation de ces produits n'est pas encore entièrement élucidé.

En phase liquide, sur les amines pures, des études très récentes de K. Pfordte et G. Leuschner (10) (85) (86) ont montré la complexité des réactions qui ont lieu, la principale étant une déshydrogénation intermoléculaire.

Enfin, en solution, les quelques études publiées ont été faites dans des conditions très spéciales : emploi d'érythrosine ou de chlorophylle comme sensibilisateurs (H. Gaffron) (11), emploi du soleil comme source ultraviolette (G. G. Rao et K. M. Pandalai) (12), étude en présence de bleu de méthylène (H. Obata et M. Koizumi) (13).

Une publication de G. H. Booth et R. G. W. Norrish (14) sur le comportement photochimique de quelques dérivés organiques azotés, aborde le cas de certaines amines en solution dans l'hexane et le dioxane. Nous reprendrons et vérifierons, au cours de notre étude, quelques-uns des résultats indiqués pour l'hexylamine normale.

Une étude plus générale des solutions d'amines nous a semblé intéressante à poursuivre afin de pouvoir donner, si possible, une vue d'ensemble sur le comportement photochimique sous les trois états : gaz, liquide à l'état pur, solution. Les deux premiers ont été étudiés, comme nous le signalons plus haut. Nous nous sommes attaché à l'étude des solutions ; en effet, dans ce cas et pour des concentrations convenables, les molécules d'amines sont à l'état dispersé de façon un peu analogue à ce qui se passe en phase gazeuse. De ce fait, elles ont une aptitude et une liberté de réaction qu'elles n'ont pas autrement. On peut ainsi étudier la réaction de la molécule seule, en tant qu'individu. C'est pour cette raison que nous avons écarté le cas des amines pures à l'état solide.

Dans notre travail, nous nous sommes limité aux amines primaires aliphatiques simples. Nous les avons étudiées à l'état dissous :

- soit dans des solutions liquides (dans l'eau et dans l'hexane) ;
- soit dans une solution solide (mélange : méthyl-3 pentane/isopentane à 77°K).

Si quelques réactions de radiochimie nous ont servi, c'est seulement pour l'interprétation des phénomènes et pour le fait qu'elles font intervenir également des radicaux libres. Mais c'est une technique trop brutale, employée selon une orientation différente. Dans le cas des solutions aqueuses par exemple, l'étude radiochimique s'adresse plus à l'eau qu'au soluté. Le corps dissous n'est dans ce cas qu'un capteur pour les radicaux $H^\bullet$ et $OH^\bullet$ provenant de la radiolyse de l'eau (15).

Nous fournissons au cours du premier chapitre les résultats relatifs à la purification et au contrôle de la pureté des produits employés. Certains résultats nouveaux sont donnés à ce sujet, en particulier les spectres ultraviolets de certaines amines en solution, ainsi que leur conductivité électrique.

Le deuxième chapitre du présent travail est consacré à l'exposé des techniques expérimentales employées, tant pour l'étude photochimique elle-même, que pour le contrôle des différents résultats par des méthodes analytiques ou par des investigations autres (spectrophotométrie, conductivité...).

L'étude physique des sources ultraviolettes est faite ici au titre de sources de rayonnement et les caractéristiques de ces lampes ou brûleurs sont fournies afin d'être utilisées dans la suite de notre travail.

Le troisième chapitre expose les résultats des effets de l'absorption sélective des rayons ultraviolets par les solutions ainsi que ceux résultant de l'action du solvant. Successivement, nous étudions les solutions aqueuses, les solutions dans l'hexane et les solutions dans le mélange méthyl-3 pentane/isopentane solidifié à 77°K.

Dans les deux premiers cas nous envisageons, l'influence de la concentration, de la température, de l'atmosphère surmontant le produit étudié et, pour les solutions aqueuses, l'in-

fluence du pH. Certaines expériences ont fait l'objet d'études cinétiques, nécessaires à la compréhension des phénomènes.

Enfin, nous avons noté l'influence des facteurs tels que la longueur d'onde du rayonnement reçu et l'intensité de ce rayonnement.

L'importance de la réaction est mesurée soit par le nombre de molécules d'amines décomposées, soit par le rendement quantique de cette décomposition.

Le dernier chapitre, consacré à la discussion des résultats, confronte ce que nous avons obtenu avec ce que nous fournit la littérature dans des domaines voisins — phase gazeuse, liquide pur. — Nous essayons de fournir ensuite une interprétation des résultats en proposant un schéma représentant un mécanisme possible pour la réaction photochimique.

En conclusion, nous donnons une vue d'ensemble sur la photochimie des amines, ainsi qu'une comparaison avec la photochimie des autres composés organiques, alcools, aldéhydes, cétones. Nous essayons de montrer l'intérêt éventuel de la photochimie appliquée aux amines.

PLAN

Pour exposer notre travail, nous suivrons le plan suivant :

Préparation des produits de départ - Contrôle et résultats de la purification

- Méthodes de purification. Solutés et solvants.
- Critères et contrôle de pureté.
- Préparation des solutions.

Techniques expérimentales

CONDITIONS D'EXPÉRIMENTATION PHOTOCIMIQUE.

- Etude des sources ultraviolettes.
- Dosimétrie du rayonnement ultraviolet reçu.

CONTRÔLE DES RÉACTIONS PHOTOCIMQUES :

- Appareils d'absorption et dégagement gazeux.
- Dispositif de contrôle spectrophotométrique.

ANALYSE DES PRODUITS FORMÉS :

- Dans la phase liquide : Colorimétrie. — Chromatographie. — Potentiométrie.
- Dans la phase gazeuse : Burette à gaz. — Chromatographie.

SPECTROPHOTOMÉTRIE EN SOLVANT RIGIDE.

Résultats expérimentaux

SOLUTIONS D'ISOPROPYLAMINE.

— Solutions aqueuses.

Influence de la longueur d'onde et intensité de la source.

- » de la concentration.
- » du pH.
- » de la température.
- » de la présence d'oxygène.
- » des produits formés.

Résultats pour le cas où la photolyse de l'eau a lieu
concurrentement à la photolyse de l'amine.

— Solutions dans l'hexane.

Influence de la longueur d'onde.

- » de la concentration.
- » de la température.
- » de la présence d'oxygène.
- » des produits formés.

— Solutions rigides.

SOLUTIONS D'AUTRES AMINES :

Solutions aqueuses. Longueur d'onde. Concentration.
pH. Température.

Solutions dans l'hexane. Longueur d'onde. Concentra-
tion.

Solutions rigides.

Discussion des résultats

Discussion.

Essais d'interprétation.

Conclusion

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART CONTROLE ET RESULTATS DE LA PURIFICATION

Il est essentiel dans toute étude photochimique de procéder sur des corps très purs, car il suffit de petites quantités de corps étrangers pour provoquer soit une inhibition, soit une accélération, voire même la création de possibilité, des réactions. En effet, dans le domaine d'absorption lumineuse de ces impuretés, elles peuvent jouer soit un rôle catalytique, soit un rôle sensibilisateur. Nous verrons plus loin un exemple caractéristique d'une telle influence qui peut fausser complètement le résultat d'expériences entreprises. On s'est donc efforcé d'obtenir des produits très purs, aussi bien pour les corps dissous étudiés que pour les solvants utilisés. Du fait que nous avons des produits purifiés au maximum, nous avons été amené à faire sur eux quelques mesures physiques, de telle façon que nous fournissons pour quelques-uns d'entre eux des points caractéristiques améliorés et quelquefois des valeurs non déterminées jusqu'ici.

Purification

ETUDE DU SOLUTÉ :

Nous avons opéré sur les différentes amines ci-dessous :

n-propylamine	n-butylamine	n-amylamine
isopropylamine	isobutylamine	isoamylamine
n-hexylamine	n-heptylamine	n-octylamine.

Le choix de ces produits a été fait en considération des remarques suivantes :

— Seul le groupement NH_2 intervient au point de vue de l'absorption, les chaînes hydrocarbonées saturées n'absorbant pas les rayons ultraviolets jusqu'à 2.000 Å.

— Nous avons choisi les amines primaires, car on a ainsi une seule chaîne hydrocarbonée reliée à l'atome d'azote.

— Le premier terme étudié est en C_3 (propylamine), car il correspond au premier terme liquide de la série dans les conditions normales de température et de pression. (E. i-propylamine = 32°C env.).

— Trois des produits employés ont un groupement méthyle en dérivation afin de montrer l'influence d'une chaîne latérale (iso).

Cette étude permet de montrer l'importance de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur la photolyse. Nous opérons sur 3 termes à nombre pair d'atomes de carbone, et 3 termes à nombre impair d'atomes de carbone.

Pour les cinq produits suivants : n-propylamine, n-butylamine, isopropylamine, isobutylamine, isoamylamine, nous avons effectué une première distillation à la pression atmosphérique en présence de potasse, puis une deuxième distillation sous atmosphère desséchée d'azote. Pour les autres termes, la première distillation en présence de potasse a été faite sous pression réduite, la deuxième distillation se faisant sous atmosphère d'azote à une pression inférieure à la pression atmosphérique, afin d'éviter un chauffage trop important qui risquerait de détruire les amines (E. octylamine. $76^\circ =$ environ 179°C). Le principe de distillation en présence de potasse est indiqué par J. Timmermans (16). En effet, les amines prennent facilement de l'humidité et absorbent également le gaz carbonique de l'atmosphère.

Les deux systèmes de distillation employés se sont révélés satisfaisants.

Nous fournissons au tableau I les points de fusion et d'ébullition de ces divers produits.

NOM	FORMULE	E obtenu	E donné	F obtenu	F donné	REFERENCES
ISOPROPYLAMINE	$\text{CH}_3 \backslash \text{CH}-\text{NH}_2$ CH_3	$\overline{752\text{mm}}$ 31°7	$\overline{762\text{mm}}$ 32°; 32°5	-100°2	-101°2	19; 16
n-PROPYLAMINE	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\overline{748\text{mm}}$ 48°0	$\overline{725\text{mm}}$ 47° $\overline{760\text{mm}}$ 48°5	-82°2	-83°	18; 17 23
ISOBUTYLAMINE	$\text{CH}_3 \backslash \text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ CH_3	$\overline{748\text{mm}}$ 67°4	$\overline{760\text{mm}}$ 68°6 68°	-83°4	-84°6 -85°5	23; 25 16
n-BUTYLAMINE	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\overline{748\text{mm}}$ 76°4	$\overline{725\text{mm}}$ 76°2 76°; 78° $\overline{760\text{mm}}$	-50°4	-50°5	24 16 20
ISOAMYLAMINE	$\text{CH}_3 \backslash \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ CH_3	$\overline{750\text{mm}}$ 94°0	$\overline{761\text{mm}}$ 95°; 97°	-68° -68°4	-72°	20; 20
n-AMYLAMINE	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\overline{750\text{mm}}$ 102°4 $\overline{30\text{mm}}$ 27°5	$\overline{762\text{mm}}$ 103°; 104°	-54°8	-55°	20; 16
n-HEXYLAMINE	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\overline{750\text{mm}}$ 130°0 $\overline{30\text{mm}}$ 49°5	$\overline{742\text{mm}}$ 129°; 130°	-18°4	-19°	20; 20
n-HEPTYLAMINE	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\overline{752\text{mm}}$ 154°8 $\overline{30\text{mm}}$ 73°5	155°25	-22°7	-23°	16; 16
n-OCTYLAMINE	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\overline{752\text{mm}}$ 175° $\overline{30\text{mm}}$ 94°2	$\overline{745\text{mm}}$ 175°; 177° 72°; 73° 14mm	+7°7		21; 22

TABLEAU I

Les points de fusion des amines à chaîne non ramifiée montrent bien une alternance de valeurs en dent de scie suivant la parité du nombre d'atomes de carbone, de façon analogue à ce qui se produit pour quelques séries organiques et en particulier pour les acides aliphatiques.

CONTRÔLE DE PURETÉ :

La pureté des produits obtenus est contrôlée et mesurée par repérage de leur point de fusion et par l'étude de la courbe de refroidissement et solidification. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau I. Ils font apparaître des valeurs supérieures ou égales à celles fournies par la littérature.

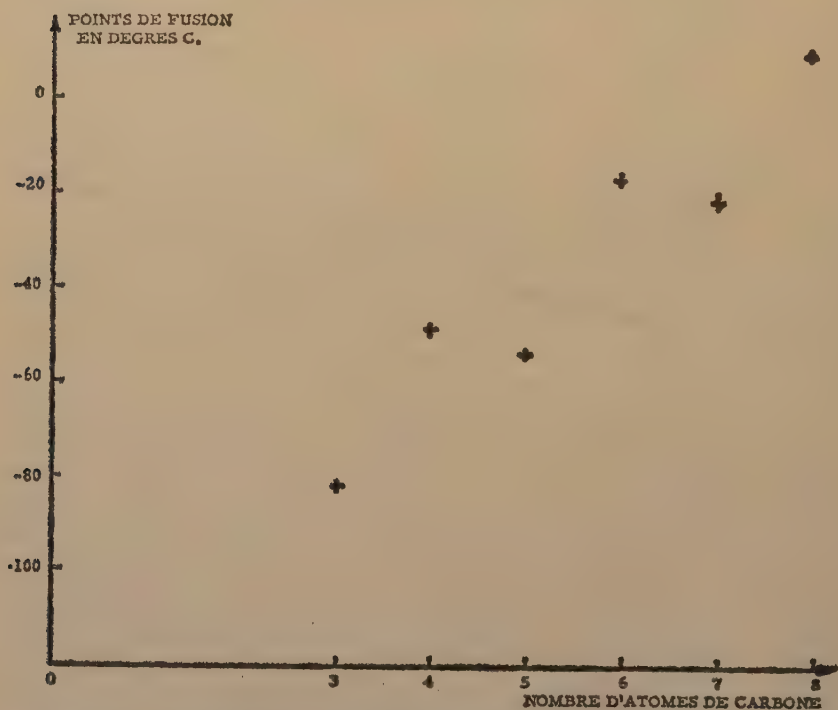


FIGURE I. — Points de fusion des amines aliphatiques primaires à chaîne droite.

Nous devons toutefois signaler ici que toutes les mesures de points de fusion effectuées ont été faites de façon que le liquide étudié soit surmonté uniquement par sa vapeur, c'est-à-dire que nous avons mesuré le point triple des amines et non

leur point de fusion à la pression atmosphérique. En effet, nous ne pouvions faire de telles mesures à l'air libre : la vapeur d'eau et le gaz carbonique de l'air se seraient condensés ou auraient réagi chimiquement sur le liquide, perturbant ainsi gravement sa pureté. Nous avons donc songé à prendre le point de fusion sous atmosphère sèche d'azote ; l'expérience nous a montré que les valeurs obtenues étaient toujours inférieures aux valeurs mesurées pour le point triple, l'écart étant d'autant plus important que la température était plus basse.

Nous pensons que de l'azote se dissout dans le liquide étudié. Comme la solubilité des gaz dans les liquides augmente beaucoup lorsque la température décroît, il semble que l'on puisse expliquer ainsi, par une dissolution plus ou moins importante d'azote dans les amines, les écarts de température de fusion ainsi trouvés.

Par exemple pour l'isopropylamine :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Sous azote sec : } -101^{\circ}0 \pm 0^{\circ}2 \\ \text{Point triple : } -100^{\circ}2 \pm 0^{\circ}2 \end{array} \right\} \Delta T = -0^{\circ}8$$

Valeur donnée par J. Timmermans : $-101^{\circ}2$.

Signalons que l'influence du gaz dissous a déjà été mentionnée par C. Robertson et V. K. La Mer (26), à propos de la cryoscopie des complexes de potassium. J. Lange (27) s'est affranchi de cette question assez délicate en faisant le vide dans l'appareil, opérant ainsi à la pression du point triple. C'est également la solution que nous avons adoptée.

Le tracé de ces courbes de fusion-solidification montre que, pour les produits purifiés, nous obtenons un palier de température qui est assez long. La sensibilité de notre thermomètre n'est donc pas suffisante pour nous permettre de déceler un abaissement pendant près de 30 minutes. (Au cours de la partie descendante de la courbe nous avons une vitesse de refroidissement de un degré environ pour deux minutes). Nous ne pouvons donc pas employer la méthode classique de Rossini (28, 29) pour déterminer le point de fusion théorique. Toutefois nous pouvons affirmer qu'il se trouve à moins de $1/10^{\circ}$ de degré au-dessus du point de fusion indiqué.

En prenant cette valeur comme écart maximum entre les deux points de fusion, nous pourrions calculer le degré de pureté minimum de nos produits. Le calcul est conduit d'après la loi

de Raoult donnant l'abaissement cryoscopique. Puisque nous ne connaissons ni les constantes cryoscopiques ni les chaleurs latentes de fusion pour les amines utilisées, nous les avons déterminées (70).

Pour ceci, nous avons opéré par comparaison avec une substance dont le point de fusion est voisin de celui de l'amine envisagée et dont nous connaissons la chaleur latente de fusion. De la mesure des longueurs de palier de solidification, nous avons pu tirer la valeur de l'échange thermique en calories,

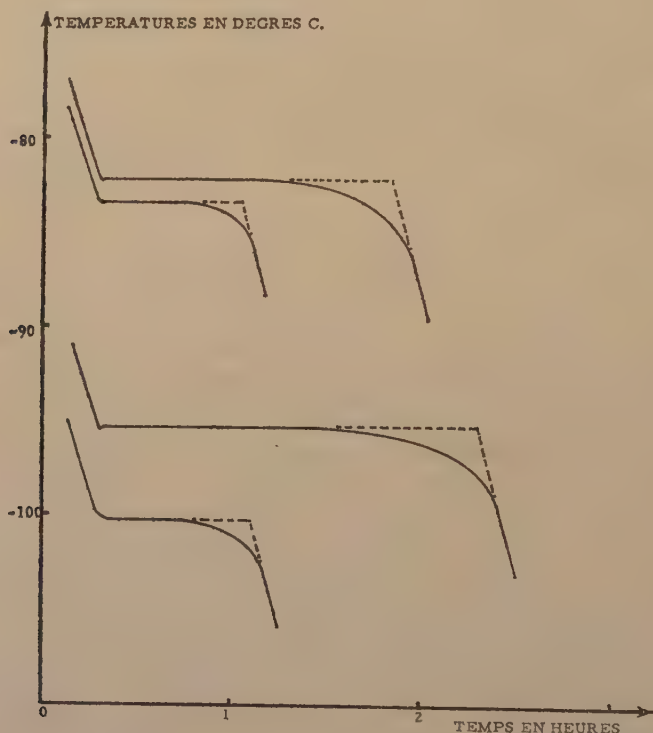


FIGURE II. — Courbes de solidification de la N Propylamine, l'Isopropylamine et l'Isobutylamine.

- 1° N PROPYLAMINE : $F = -82^{\circ}2$; durée du palier 93 mn; poids 19,7 g
 $\Delta H_f = 2,4$ kcal/M.
- 2° ISOBUTYLAMINE : $F = -83^{\circ}4$; durée du palier 45 mn; poids 24,3 g.
 $\Delta H_f = 1,4$ kcal/M.
- 3° HEXANE : $F = -95^{\circ}34$; durée du palier 120 mn; poids 28,7 g.
 $\Delta H_f = 3,114$ kcal/M.
- 4° ISOPROPYLAMINE : $F = -100^{\circ}2$; durée du palier 48 mn; poids 19,7 g.
 $\Delta H_f = 1,5$ kcal/M.

entre le réfrigérant et l'échantillon. A partir de ces deux mesures, nous avons calculé les chaleurs latentes de fusion cherchées.

La figure II montre les courbes de solidification de l'hexane, celles de la propylamine normale et de l'isopropylamine. L'hexane, substance témoin, présente l'avantage d'avoir une température de solidification ($-95^{\circ}34$) voisine de celle des deux amines envisagées, en étant également comprise entre ces deux valeurs ($-100^{\circ}2$; -83°). Il présente aussi l'avantage d'avoir une chaleur de fusion assez importante (3,114 kcal/mole). De plus, nous avons préparé, en vue de notre étude photochimique, de l'hexane distillé et spectroscopiquement pur, ce qui nous permet d'avoir un échantillon témoin suffisamment pur.

Pour la série d'amines utilisées, trois substances de référence ont été employées :

l'hexane : $F = -95^{\circ}34\text{ C}$; $\Delta H_f = 3,114\text{ kcal/M.}$ (pour les amines suivantes : n-propylamine, isopropylamine, isobutylamine).

l'octane : $F = -56^{\circ}798\text{ C}$; $\Delta H_f = 4,93\text{ kcal/M.}$ (n-butylamine, n-amylamine, isoamylamine),

l'eau : $F = 0^{\circ}003\text{ C}$; $\Delta H_f = 1,43\text{ kcal/M.}$ (n-hexylamine, n-heptylamine, n-octylamine).

Les valeurs ainsi obtenues sont portées au tableau II, ainsi que les puretés des diverses amines, en moles pour cent.

L'appareil employé pour effectuer ces mesures est celui représenté figure III.

L'enceinte extérieure de l'appareil peut être vidée de façon à régler les échanges thermiques entre le réfrigérant (azote liquide ou mélange carboglace-acétone) et l'échantillon. Le refroidissement peut être ainsi plus ou moins rapide suivant les besoins. Le manchon de cuivre entourant l'appareil sert à homogénéiser la température, rendant ainsi la transmission plus régulière dans tout l'ensemble. L'agitation est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique entraînant un barreau aimanté solidaire d'une pièce de verre en forme de spirale.

Pour les points de fusion assez bas, la température de l'échantillon est suivie à l'aide des variations de résistance

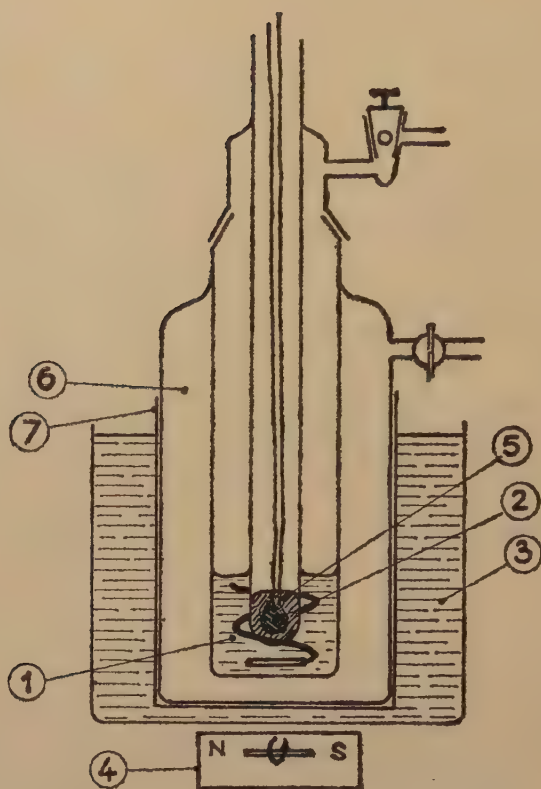


FIGURE III. — Appareil pour la détermination des points de fusion.

- 1° Liquide étudié.
- 2° Thermistance.
- 3° Liquide réfrigérant.
- 4° Agitateur magnétique.
- 5° Mercure.
- 6° Vide.
- 7° Manchon de cuivre.

d'une thermistance du type C.T.N. Nous avons préféré ce montage à celui d'un couple thermoélectrique car, dans la région de température envisagée (230°K à 170°K), les indications de la thermistance sont plus sensibles que celles du thermocouple ; ceci est dû au fait que les variations de résistance dans cette gamme de températures sont assez importantes. Tout comme le thermocouple, la thermistance présente l'inconvénient d'évoluer au cours du temps. Pour remédier à cette imperfection, nous avons procédé à des étalonnages régulièrement.

la résistance C.T.N. est assez bon marché, comparée à un thermomètre à résistance de platine. Le montage consiste simplement à intercaler cette résistance dans une branche d'un pont de Wheatstone. La précision obtenue est de l'ordre du $1/5^{\circ}$ de degré.

<i>Nom</i>	<i>F</i> (en degrés K)	ΔH_f (en kcal/M)	<i>Kf</i>	<i>P</i> en moles pour 100 moles
Isopropylamine	173°	1,5	2,3	0,25
n-Propylamine	191°	2,4	1,8	0,33
Isobutylamine	190°	1,4	3,6	0,20
n-Butylamine	223°	2,5	2,9	0,25
Isoamylamine	205°	2,1	3,6	0,24
n-Amylamine	219°	3,3	2,5	0,34
n-Hexylamine	255°	3,5	3,7	0,27
n-Heptylamine	250°	4,2	3,4	0,33
n-Octylamine	281°	4,4	4,6	0,27

TABLEAU II

F : Point de fusion.

ΔH_f : Variation d'enthalpie au point de fusion.

Kf : Constante cryoscopique moléculaire ($= \frac{R.F^2}{\Delta H_f} \cdot \frac{M}{1000}$).

P = Pureté.

L'étalonnage de la thermistance a été fait par comparaison à un thermomètre à résistance de platine. Ce thermomètre, lui-même étalonné par le National Bureau of Standards, associé à un pont d'extensométrie, permet de déceler le $1/1.000^{\circ}$ de degré.

Les points d'étalonnage obtenus lors d'une mesure sont les suivants :

Résistance C.T.N.		Température indiquée par thermomètre à résistance de Pt
34,45 Ω	glace fondante	+ 0°003 C
420,4 Ω	carboglase	— 78°434 C

L'étalonnage à — 78°434 est fait dans un mélange de carboglase, de tétrachlorure de carbone (50 %) et de chloroforme (50 %)*.

Comme la loi de variation de la résistance C.T.N. est exponentielle, nous pouvons calculer les deux constantes A et B permettant le calcul de la température ($R = Ae^{\frac{B}{T}}$).

Le fait d'obtenir au refroidissement et au réchauffement un palier pour la même température, constitue pour F. J. Rosini un critère de validité de l'expérience ; nous nous sommes efforcé de vérifier chaque fois cette condition.

Les courbes obtenues sont du type de celles représentées figures II et IV.

Nous faisons figurer, à titre indicatif, la courbe obtenue pour le produit de départ, avant purification*, puis entre les deux distillations. On voit que l'évolution de la pureté est particulièrement marquée lors de la distillation sous atmosphère d'azote desséchée et à une pression voisine de 760 mm Hg.

Nous avons également vérifié le degré de pureté des amines obtenues, à l'aide de la mesure de la conductivité des produits purs (37). Cette méthode est en effet indiquée comme critère de pureté par divers auteurs (30, 31, 32). Pour ceci nous avons construit la cellule de mesure représentée figure V.

Le récipient contenant l'amine étudiée est en quartz. Nous avons vérifié que toute présence de verre ordinaire ou de verre Pyrex au contact de l'amine provoquait une augmentation de la conductivité. Ceci est dû probablement au fait que des ions sodium sont cédés par ces types de verres. De ce fait l'isole-

(*) Nous remercions M. Cléchet, du Laboratoire de Chimie minérale, d'avoir bien voulu nous aider à effectuer ces étalonnages.

(**) Etant donné que les produits utilisés ont deux provenances différentes, nous fournissons les courbes de solidification correspondantes : elles montrent que l'un des produits de départ est nettement plus pur que l'autre.

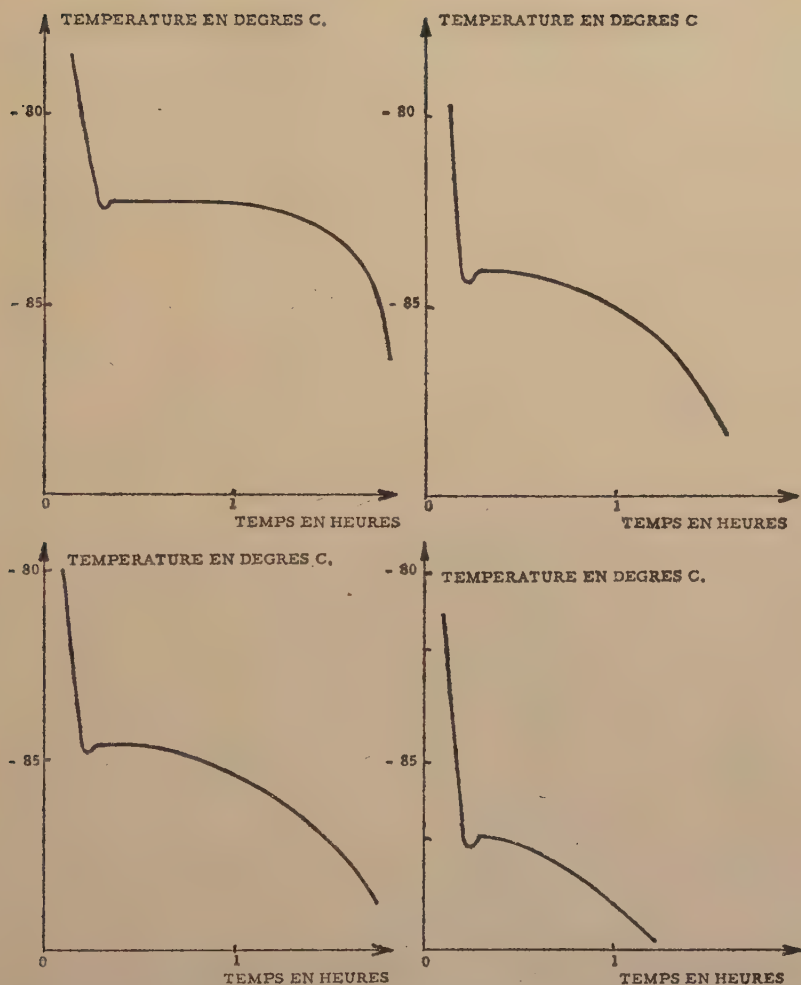


FIGURE IV. — Température de solidification de divers échantillons d'isopropylamine.

A - Produit purifié ($-82^{\circ}2$).

B - Produit ayant subi une distillation ($-83^{\circ}8$).

C et D - Echantillons de départ ($-84^{\circ}5$; $-86^{\circ}9$).

ment des électrodes dans la région voisine du liquide n'a pu être effectué par une pièce de verre. Il nous fallait un matériau isolant électrique et résistant aux agents chimiques puissants que sont les amines. Le téflon répond bien à ces deux conditions : d'où le montage de la cellule de mesure.

Les résistances obtenues sont assez élevées (de l'ordre de 10^7 à $10^8 \Omega$). Les mesures sont faites à l'aide du conductimètre

Tacussel type CD6. Cet appareil délivre aux bornes de la cellule une tension alternative de 6 volts à la fréquence de 50 hertz.

Ces mesures sont très sensibles à la présence d'eau en particulier (87, 88, 89). En effet, les amines ont une constante diélectrique faible (voisine de 4) (98). Elles ne peuvent donc pas

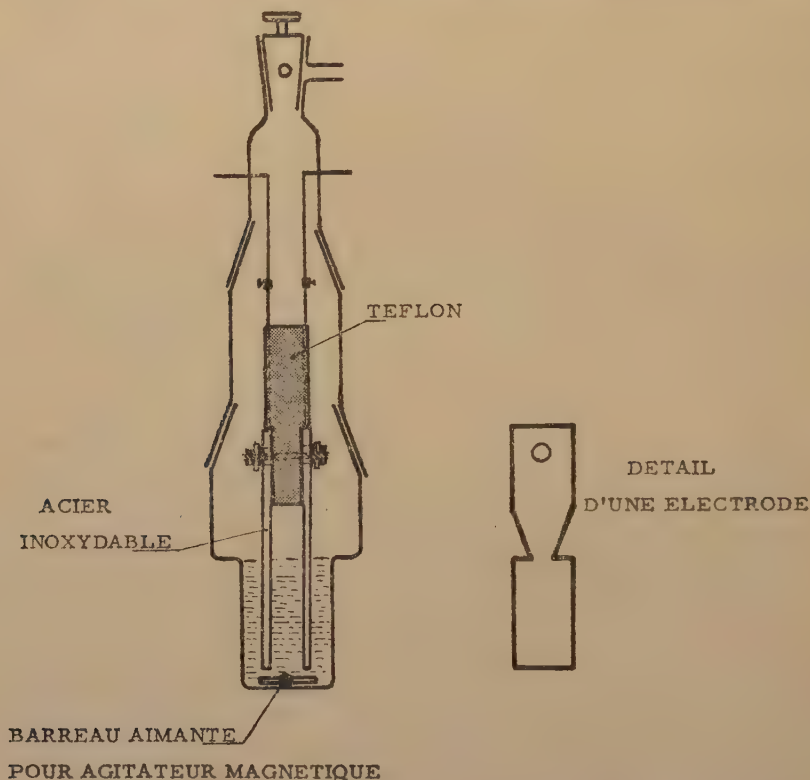


FIGURE V. — Cellule de conductivité.

ioniser les électrolytes de façon sensible en l'absence d'eau. Dans de telles conditions, l'élimination de l'eau résiduelle conduit à augmenter la résistivité (99). La figure VI représente les variations de la conductivité en fonction de la quantité d'eau présente, pour trois des amines utilisées, à 25°C. Par extrapolation nous pouvons obtenir les conductivités correspondant à une quantité d'eau nulle. Les valeurs ainsi trouvées sont voisines de celles mesurées pour la concentration en eau la

plus faible que nous avons obtenue. La limite ainsi atteinte est environ 30 mg. par litre, soit sensiblement de l'ordre de 10^{-3} mole par litre. Ces quantités inappréciables par mesures cryoscopiques nous conduisent à considérer que la valeur de

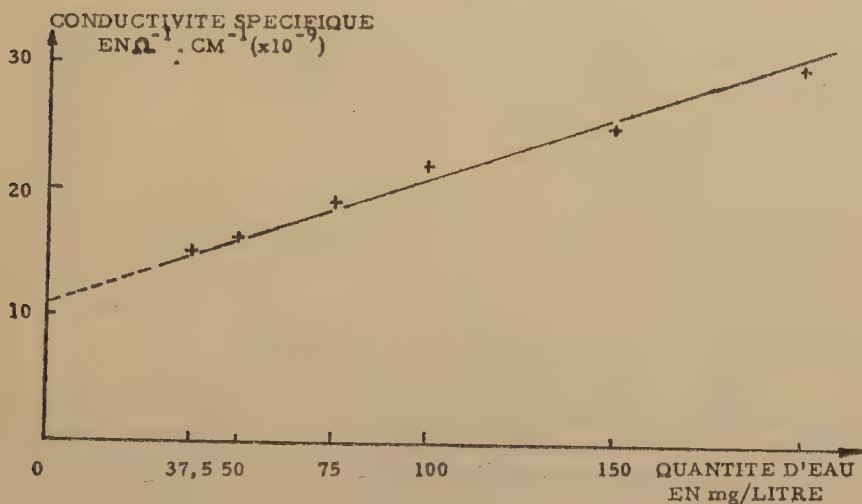


FIGURE VI. — a.

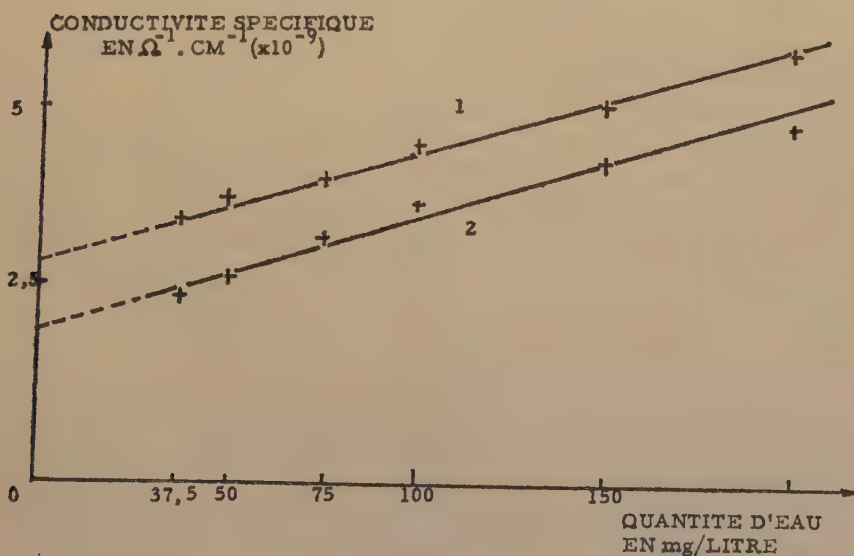


FIGURE VI. — b.

FIGURE VI. — Conductivité spécifique en fonction de la quantité d'eau.

a) Pour la n propylamine.

b) Pour la n amylamine (1) et la n butylamine (2).

la conductivité électrique doit nécessairement être associée à la valeur du point de fusion lorsqu'on veut caractériser la pureté des amines.

Les mêmes mesures ont été faites pour toutes les amines utilisées.

Le Tableau III indique les valeurs des conductivités limites obtenues et des conductivités correspondant à une quantité d'eau nulle (théoriques).

	Conductivité en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} (\times 10^{-9})$	
	<i>limite</i>	<i>théorique</i>
n-propylamine	15	11
isopropylamine	12	10
n-butylamine	2,5	2
isobutylamine	7	5
n-amylamine	3,5	3
isoamylamine	3,5	3
n-hexylamine	3	2,5
n-heptylamine	5	4
n-octylamine	1	1

TABLEAU III

Nous devons signaler toutefois le cas de l'octylamine. En effet, dès que la quantité d'eau dépasse 70 mg/litre environ il y a apparition d'un trouble dû à un précipité floconneux. Toute mesure au-delà de cette concentration est inutile. De plus, les variations de conductivité sont très peu marquées lorsque la concentration en eau varie.

En utilisant la méthode de *Fisher* (33, 34) pour le dosage de l'eau, nous obtenons les mêmes résultats que ci-dessus.

Cette méthode, rappelons-le, met en œuvre la réaction suivante :



Le dosage est effectué par réaction directe du produit humide à doser avec la liqueur de Fisher (solution : iode-anhydride sulfureux-pyridine-alcool méthylique). Certains auteurs (90) indiquent, dans le cas des amines, le remplacement du méthanol par l'acide acétique pur. Nous avons effectué des mesures à l'aide du réactif ainsi préparé : les mêmes résultats ont été sensiblement obtenus. De plus, ce réactif présente une stabilité moins grande que celle de la solution généralement employée.

Une autre méthode utilisée pour la vérification de la pureté est la spectrographie d'absorption ultraviolette. Cette technique a donné de bons résultats surtout en ce qui concerne les solvants ; nous examinons cette question au cours du paragraphe suivant.

Préparation des solutions

PURIFICATION DES SOLVANTS :

Eau : les radiations électromagnétiques peuvent provoquer sur la molécule qui les absorbe une transformation plus ou moins réversible. Les particules qui en résultent sont instables et de caractère très souvent réducteur : elles sont donc sensibles aux ions de métaux lourds qui, à l'état de traces initient puis catalysent leur oxydation en présence d'oxygène.

Il faut donc purifier au maximum l'eau qui servira à faire les solutions d'amines.

L'eau tridistillée employée est satisfaisante puisque sa conductivité est inférieure à $10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$.

Hexane : nous avons procédé à la purification en employant la méthode décrite par V. Henri et A. Castille (35).

2 litres de l'hexane à purifier sont additionnés de 300 cm³ d'acide sulfurique dilué. Le mélange agité pendant 12 heures est ensuite décanté. On recommence l'opération deux fois, puis on refait tout ce qui précède avec de l'acide sulfurique à 66°B. On lave bien à l'eau distillée.

On agite alors à nouveau, successivement :

avec 300 cm³ de soude à 10 % ;

avec 300 cm³ d'une solution contenant 200 cm³ d'une solution normale de permanganate de potassium et 100 cm³ de solution de soude à 10 %.

Enfin on agite avec 300 cm³ dont 200 sont de solution de permanganate de potassium normale, et 100 cm³ d'acide sulfurique à 10 %.

Chaque opération doit durer 12 heures environ.

Cette série de manipulations est suivie d'une distillation sous atmosphère d'azote.

Le produit obtenu est contrôlé par spectroscopie d'absorption ultraviolette en plus du tracé de la courbe de solidification.

Son absorption commence à 2.000 Å environ, ce qui est considéré par Mac Lean, Jenks et Agree (36) comme étant l'indice d'un produit très pur quant à la présence de doubles liaisons ou de produits aromatiques. Il ne montre aucune bande dans le domaine utilisé (2.000-2.500 Å) sous une épaisseur de 3 cm ce qui représente la plus grande épaisseur sous laquelle nous ayons travaillé.

Notons que l'hexane pour spectroscopie fourni par la firme B.D.H. et que nous pensions pouvoir utiliser absorbe déjà à 2.300 Å 50 % de la lumière incidente.

Du point de vue photochimique, l'emploi de tels produits est inacceptable car les hydrocarbures à double liaison qui s'y trouvent provoquent l'absorption considérée et ont tendance à s'oxyder. Ils modifient ainsi complètement les phénomènes que l'on se propose d'étudier.

Solutions : elles sont faites par simple mélange du solvant et du soluté.

L'addition d'agents stabilisants préconisée par certains auteurs n'est pas souhaitable.

Dans le cas de solutions aqueuses, les produits dissous ont un caractère basique ; leur dissolution modifie donc le pH de l'eau d'autant plus que la concentration est plus grande. On est tenté de tamponner le milieu : ceci correspond en général, du point de vue photochimique pur, à une grave erreur. La

raison principale est que souvent l'effet tampon déplace certains équilibres et arrive à fausser les résultats propres au corps étudié. De plus, il se peut que les tampons additionnés absorbent eux-mêmes les radiations, ce qui peut entraîner soit leur décomposition, soit leur réaction sur l'oxygène. De ce fait ils interfèrent dans le résultat obtenu.

Ainsi l'expérimentation photochimique s'adresse à des solutions d'amines dépourvues de tout élément étranger et d'impuretés tant organiques que minérales. Les concentrations utilisées varient de M à 10^{-4} M. Les valeurs les plus souvent employées sont faibles en général (10^{-2} à 10^{-3} M). Elles répondent au souci d'éviter que les dosages ne soient précédés de dilutions trop fortes : elles correspondent d'ailleurs sensiblement aux maxima de rendement quantique observé. De plus, à température ordinaire pour les 3 derniers termes, la solubilité dans l'eau est limitée (10^{-1} M pour hexyl et heptylamine, 10^{-2} M pour octylamine).

Dégazage des solutions : L'oxygène peut jouer un rôle au cours de la dégradation des amines. Il importe donc de l'éli-

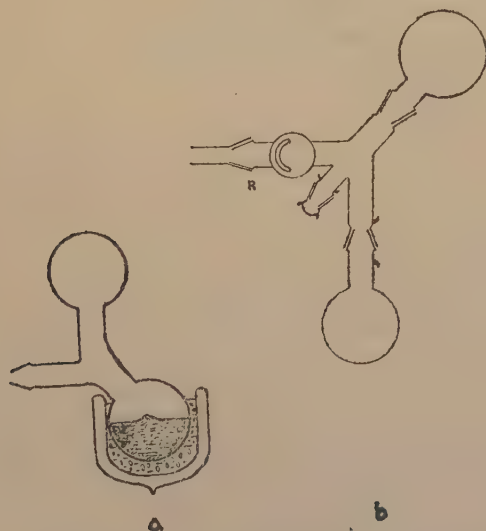


FIGURE VII. — Dispositif de dégazage.

- a) Position de dégazage.
- b) Position d'irradiation.

Le passage de l'une à l'autre se fait par rotation de 180° de l'ensemble autour du rodage R.

miner avant de procéder à toute étude photochimique. La comparaison des résultats obtenus en l'absence ou en la présence d'oxygène notamment permet d'apprécier le comportement de celui-ci au cours de la réaction. Nous en précisons la nature dans notre étude.

Afin de dégazer les solutions, nous les solidifions en les refroidissant à la température de l'azote liquide, puis nous faisons le vide sur le solide formé jusqu'à ce que la pression soit réduite à 10^{-5} mm de mercure. La cuve où s'opère le dégazage est ensuite isolée du groupe de pompage. La solution se réchauffe, libérant ainsi le gaz qu'elle retenait.

On répète ces opérations jusqu'à ce que la solution ne libère plus de gaz (environ 3 ou 4 fois).

Le dispositif dans lequel nous effectuons ce dégazage forme un tout avec la cellule d'irradiation. Il est représenté fig. VII.

Après le dégazage, la solution est transférée dans la cellule en faisant basculer l'ensemble autour du rodage R.

Le dégazage des solutions constitue une opération assez longue.

La mesure des gaz dégagés au cours de la photooxydation ou de la photolyse est délicate. Nous reviendrons dans ce qui suit sur les appareils permettant ces mesures et que nous avons construits et utilisés.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ces techniques sont très nombreuses et diverses. Pour la partie photochimique proprement dite, en fait, nous nous sommes proposé simplement d'adapter à notre étude des techniques généralement employées.

En plus de l'obtention délicate des produits dans un état de pureté élevée, les difficultés que nous avons rencontrées sont dues principalement :

- à la complexité du milieu réactionnel, d'où, difficulté d'analyse ;

- à la connaissance imparfaite de la répartition énergétique des sources, d'où, nécessité d'un travail de photométrie purement physique ;

- à la présence éventuelle de longueurs d'ondes indésirables.

Conditions d'expérimentation photochimique

Le principe de cette expérimentation tient en quelques lignes :

On dispose d'une source intense, stable, émettant des radiations qui doivent être filtrées. Les radiations sélectionnées sont envoyées sur une cuve à faces parallèles contenant la solution à étudier. On peut soit focaliser le faisceau émergeant sur la cuve, soit le rendre parallèle de façon à répartir l'énergie uniformément sur toute la surface intéressée.

La réalisation d'une manipulation comporte de multiples difficultés.

Les sources :

Nous disposons d'arcs à vapeur de mercure soit à haute pression fonctionnant sous basse tension, soit à basse pression et fonctionnant sous haute tension.

Le spectre émis par de tels arcs comporte un grand nombre de raies et quelquefois, dans certaines régions, un spectre continu. De ce fait, les sources possèdent toujours un pouvoir actinique polyvalent. Il se pose un problème de sélection, afin d'avoir tel processus de photoréaction à l'exclusion de tout autre.

Pour satisfaire à cette condition, on peut employer soit des filtres, soit des monochromateurs à optique de quartz, mais la rigueur de la sélection des radiations atténue nettement la puissance actinique.

Pour les solutions aqueuses, il est un domaine particulièrement indésirable : celui qui englobe les radiations de longueur d'onde inférieure à 2.000 Å. Ces radiations absorbées par l'eau, entraînent sa photolyse ; il s'ensuit des réactions d'oxydation différentes de celles que nous obtenons par irradiation sélective du composé étudié.

Nous verrons plus loin que, dans le cas des amines, il suffit d'une faible proportion de ces radiations parmi celles utilisées pour obtenir des résultats nettement différents de ceux obtenus en leur absence.

Nous éliminons ces radiations en interposant une cuve à faces parallèles en quartz de 30 mm d'épaisseur, contenant de l'eau.

Seules les radiations inférieures à 2.350 Å sont absorbées par les solutions d'amines. Une des premières lois de photochimie étant que : toute longueur d'onde, pour être actinique, doit nécessairement être absorbée, il s'ensuit que toute radiation de longueur d'onde supérieure à 2.350 Å ne réagit pas sur les solutions d'amines.

La sélection des radiations émises par les sources que nous employons se trouve ainsi bien simplifiée : il suffit d'éliminer seulement celles pouvant provoquer la photolyse de l'eau ($\lambda < 2.000 \text{ Å}$).

Les sources utilisées sont de deux types :

— Arc au mercure haute pression Philips : il émet un fond continu au voisinage de 2.000, 2.400 Å. Il fonctionne sous 500 volts environ.

— Arc au mercure basse pression : constitué par une spirale conique de 90 mm de diamètre, développant 80 cm et fonctionnant sous 8.000 v. Il est traversé par un courant de 100 mA environ. Son émission est surtout importante à 2.537 Å, mais elle comporte une série de raies intéressantes dans la région considérée.

A titre indicatif, signalons que les intensités moyennes relatives sont approximativement :

2 % environ entre 2.000 et 2.400 Å pour le brûleur haute pression.

0,5 % environ pour le brûleur basse pression.

Les intensités absolues sont de l'ordre de quelques dixièmes de watts.

La stabilité aux bornes de l'arc est environ 1 %. L'intensité varie très peu. On a vérifié cette satisfaisante stabilité en enregistrant le flux des principales radiations (isolées préalablement par un monochromateur Hilger équipé d'un réseau), et au moyen d'un photomultiplicateur. Nous reviendrons sur ce montage plus loin, mais signalons toutefois qu'il a égale-

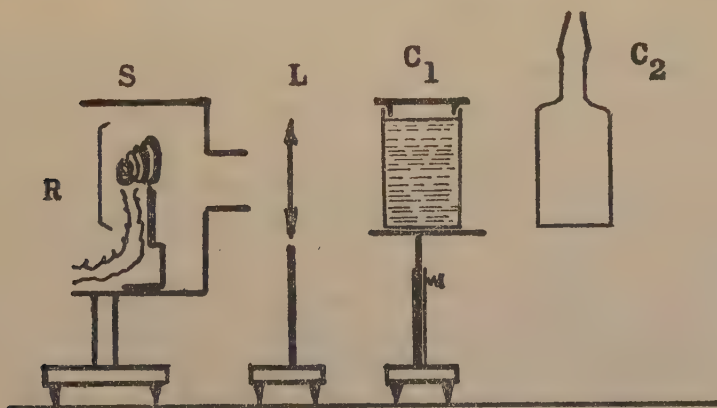


FIGURE VIII. — Montage d'irradiation.

S : Source H.T. avec réflecteur R.

L : Lentille de quartz.

C₁ : Cuve contenant le liquide filtrant.

C₂ : Cuve d'irradiation.

ment permis le contrôle du pouvoir absorbant des solutions d'amines : c'est ainsi que sous 30 mm pour des solutions d'isopropylamine M/100, 40 % des radiations de 2.200 Å sont absorbées.

Le schéma de montage de l'irradiation est celui de la figure VIII.

Dosimétrie du rayonnement :

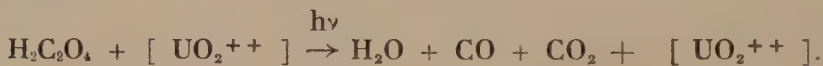
La puissance des différentes sources utilisées est évaluée par actinométrie chimique.

Il s'agit plus exactement de la fraction d'intensité traversant les cellules d'expérience.

I est exprimée en quanta par seconde et par cm².

Cette mesure est effectuée par actinométrie à l'oxalate d'urane (38). Rappelons brièvement cette technique :

L'acide oxalique est décomposé par les rayons ultraviolets lorsqu'il se trouve en présence d'ions uranyle, ceux-ci jouant le rôle de photocatalyseurs ou sensibilisateurs pour la réaction (cette méthode s'applique entre 2.000 et 4.500 Å° environ).



Le nombre de molécules d'acide décomposées par quantum absorbé varie suivant la longueur d'onde. Il nous faut donc découper en tranches le domaine de longueurs d'ondes à analyser.

Pour la région envisagée, il faut compter environ 2 photons par molécule d'acide oxalique décomposée (rendement quantique = 0,5) (39).

Nous exposons donc aux rayons ultraviolets émis par notre source, une solution à 0,01 mole par litre de sulfate d'uranyle ($\text{UO}_2\text{SO}_4, 3 \text{ H}_2\text{O}$) et 0,05 mole par litre d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$). On intercale entre la source et le récipient contenant cette solution.

— une première fois la cellule à réaction contenant de l'eau,

— une deuxième fois la cellule à réaction contenant une solution d'amine dont on connaît l'absorption.

La différence des titres en acide oxalique entre les deux expériences nous donne le nombre de moles décomposées, d'où l'on tire facilement le nombre de photons émis par la lampe.

Le dosage de l'acide oxalique s'effectue de façon classique à l'aide de permanganate de potassium selon la méthode de Bowen (40).

$$Q = \frac{D}{A} \times \frac{6,02.10^{23}}{0,5}$$

avec

Q = nombre de quanta émis par la lampe ;

D = différence entre les nombres de moles d'acide disparues ;

A = absorption de la solution d'amine.

Dans nos conditions de travail, il y a environ 10^{15} quanta par seconde et par cm^2 qui arrivent sur les cellules d'irradiation.

Contrôle des réactions photochimiques

Lors de l'irradiation, l'aspect extérieur des solutions d'amines n'est pas modifié. Afin de nous rendre compte de l'efficacité de cette irradiation, nous avons été amené à utiliser divers appareils dont certains que nous avons dû construire, et à analyser les produits formés lors de la réaction qui intervient alors.

Examinons maintenant ces appareils qui ont permis de contrôler les réactions photochimiques.

APPAREIL SERVANT A MESURER L'ABSORPTION ET LES DÉGAGEMENTS GAZEUX (41-42).

Nous avons observé qu'au cours des irradiations nous pouvions avoir suivant les conditions opératoires précisées plus loin (solvant ; nature et pression du gaz surmontant la solution...) :

- soit une absorption gazeuse,
- soit un dégagement gazeux.

Il fallait donc monter à la suite de la cellule d'irradiation un dispositif permettant de mesurer aussi bien les volumes absorbés que les volumes dégagés. C'est en partant d'un dispositif d'absorption déjà existant (43-44) et en le modifiant, que nous avons construit l'appareil représenté fig. IX.

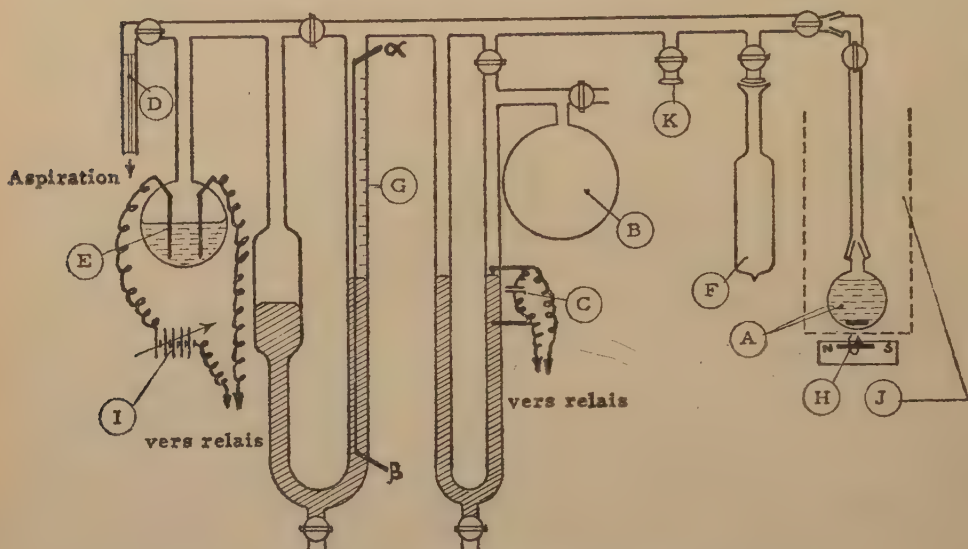


FIGURE IX.

Appareil pour la mesure des absorptions et des dégagements gazeux.

- A - Echantillon étudié.
- B - Ballon réserve - 6 l.
- C - Condensateur.
- D - Capillaire de longueur réglable.
- E - Electrolyseur.
- F - Ampoule de gaz très pur.
- G - Burette à gaz.
- H - Agitateur magnétique.
- I - Batterie d'accumulateurs.
- J - Bain thermostatique au 1/10°.
- K - Prise, soit pour groupe de pompage,
soit pour pompe Toepler en vue de prélèvement sur
gaz dégagé.
- α β - Fil de platine calibré.

Les divers éléments sont portés sur la figure. Ajoutons que la pression de référence, c'est-à-dire celle qui fixe la pression régnant au-dessus de la solution irradiée, est celle du ballon B. Ce ballon sert de volume tampon. Il est rempli de gaz inerte (N_2 ou CO_2) afin d'éviter l'oxydation de la surface du mercure

lors des ruptures de contact avec le tungstène. Cette pression peut varier de zéro à une atmosphère.

Tout l'appareil est placé dans une pièce thermostatée au dixième de degré près.

Fonctionnement lors d'une absorption :

Indiquons comment s'effectue la manipulation de l'ensemble.

On vide l'appareil à 10^{-5} mm de mercure.

On introduit le gaz étudié — par exemple de l'oxygène pur pour spectroscopie, en ampoules — à la pression voulue.

L'échantillon est placé en A ; lorsqu'il absorbe du gaz, la pression dans l'appareil a tendance à diminuer, ce qui entraîne la rupture du contact mercure-tungstène du manostat. Par l'intermédiaire d'un relais la cellule d'électrolyse se trouve sous tension, d'où dégagement gazeux (l'électrolyte est une solution aqueuse d'acide oxalique). Le piston de mercure est repoussé dans la burette G, comprimant ainsi le gaz jusqu'à ce que la pression de départ soit atteinte. Le contact Hg—W est rétabli et le dégagement gazeux s'arrête. Le niveau du mercure dans la burette G indique à chaque instant le volume d'oxygène absorbé, dans les conditions de l'expérience (p et t).

La tension d'électrolyse, c'est-à-dire le dégagement gazeux est ajustable afin que la régulation soit optimum suivant les vitesses d'absorption étudiées.

Fonctionnement lors d'un dégagement gazeux :

Le dégagement ayant lieu, la pression a tendance à augmenter. Cette augmentation se trouve à chaque instant compensée par une aspiration réglable continue au-dessus de la cellule à électrolyse. Le mouvement du piston de mercure dans la burette a donc tendance à diminuer la pression du gaz jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur fixée. A ce moment il y a rupture du contact Hg—W du manostat, d'où dégagement gazeux dans la cellule à électrolyse. Tout se passe alors comme dans le cas de l'absorption.

Le débit de l'aspiration est réglable à l'aide de tubes capillaires D de longueurs variables.

Afin que la régulation soit optimum, on a intérêt à avoir

une vitesse d'aspiration sensiblement égale à la vitesse de dégagement étudiée.

La précision des mesures est, comme dans le cas de l'absorption, liée à la qualité du contact Hg—W du manostat (propreté du mercure — non oxydation du tungstène). Nous atteignons la précision de $2/10$ cm³ en marche normale.

Cet appareil étant ainsi construit, il suffit de lire à chaque instant la graduation de la burette affleurant au niveau du Hg. On a ainsi l'absorption ou le dégagement en fonction du temps. Afin d'éviter ces lectures répétées, nous avons rendu l'appareil automatique.

Enregistrement des volumes :

Pour ceci, il suffit d'enregistrer la hauteur du niveau du mercure. En effet, la burette graduée dont nous disposons est formée d'un tube calibré (condition nécessaire pour que le volume soit proportionnel à la hauteur).

Pour réaliser ceci, nous avons tendu entre les extrémités α et β de la burette un fil de platine calibré de 10 ohms environ. La résistance entre α et β est due uniquement à la partie du fil de platine située hors du mercure.

A l'aide d'un montage simple, nous avons fait passer dans ce fil une intensité très faible mais constante. De ce fait, la tension entre α et β est proportionnelle à la résistance, elle-même proportionnelle au volume gazeux.

Les variations de tension sont suivies à l'aide d'un système enregistreur. Le système que nous avons employé est l'enregistreur galvanométrique SEFRAM.

L'appareil précédent nous a permis de faire des mesures de volumes lorsque la solution irradiée était surmontée d'une atmosphère gazeuse. Etant donné que nous avons également conduit des expériences au cours desquelles il n'y avait pas de gaz introduit au-dessus des solutions, la mesure des volumes de gaz dégagés nécessitait un autre appareillage.

Pour ceci, nous nous sommes inspiré d'un montage réalisé par Tarrago (45). Nous le représentons fig. X.

Avant de faire une irradiation, la solution est congelée, dégazée comme il a été indiqué précédemment ; le vide est fait dans tout l'appareil. La solution est alors transvasée dans

la cellule à réaction et irradiée. En fin d'expérience, afin de mesurer et d'analyser les gaz qui sont produits lors de l'irradiation, nous congelons à nouveau la solution et nous dégazons à l'aide de la pompe à vapeur de mercure. Cette pompe envoie les gaz dans une jauge de Mac Leod préalablement étalonnée en volumes à température et pression normales.

En remplaçant l'azote liquide par un mélange réfrigérant tel que le mélange carboglace-acétone ou glace-sel, on sépare éventuellement diverses fractions gazeuses qui sont ensuite analysées.

La deuxième partie de l'appareil de Tarrago servant à l'analyse des gaz résiduels n'a pu être réalisée. En effet, nous n'avons pas pu disposer d'un amplificateur à courant continu, nécessaire à la réalisation d'un tel ensemble (46). Nous avons alors monté à la suite du dispositif précédent, une cellule d'oxydation à spirale de platine. Nous avons ainsi réalisé la combustion des gaz obtenus, par l'oxygène, au contact du platine porté au rouge par un courant électrique. Par différence de volume avant et après l'opération, nous pouvons connaître la quantité et la nature du gaz dégagé. Nous verrons que ces me-

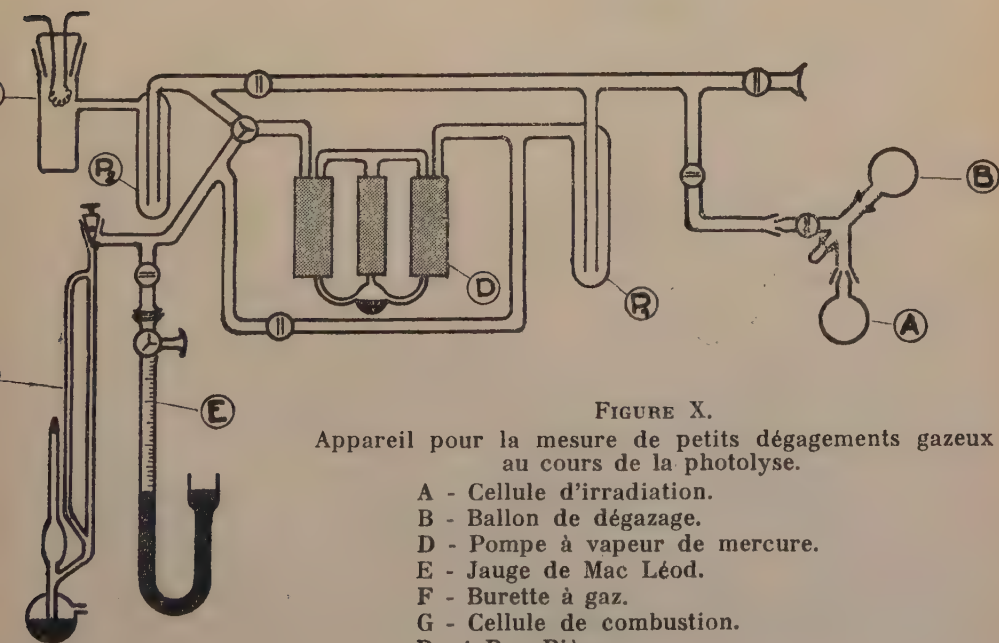


FIGURE X.
Appareil pour la mesure de petits dégagements gazeux
au cours de la photolyse.

- A - Cellule d'irradiation.
- B - Ballon de dégazage.
- D - Pompe à vapeur de mercure.
- E - Jauge de Mac Léod.
- F - Burette à gaz.
- G - Cellule de combustion.
- P₁ et P₂ - Pièges.

sures ont été grandement facilitées par le fait que le seul gaz dégagé dans nos conditions opératoires est l'hydrogène.

Un autre mode de contrôle des réactions photochimiques, employé pour le cas des solutions aqueuses, est la mesure de la conductivité. La cellule est formée de deux plaques de platine platiné. L'appareil de mesure est encore le conductimètre Tacussel, type C.D.6 cité plus haut.

L'évolution des solutions irradiées a été suivie également à l'aide du tracé du spectre d'absorption. Le montage employé est classique : c'est celui représenté figure XI.

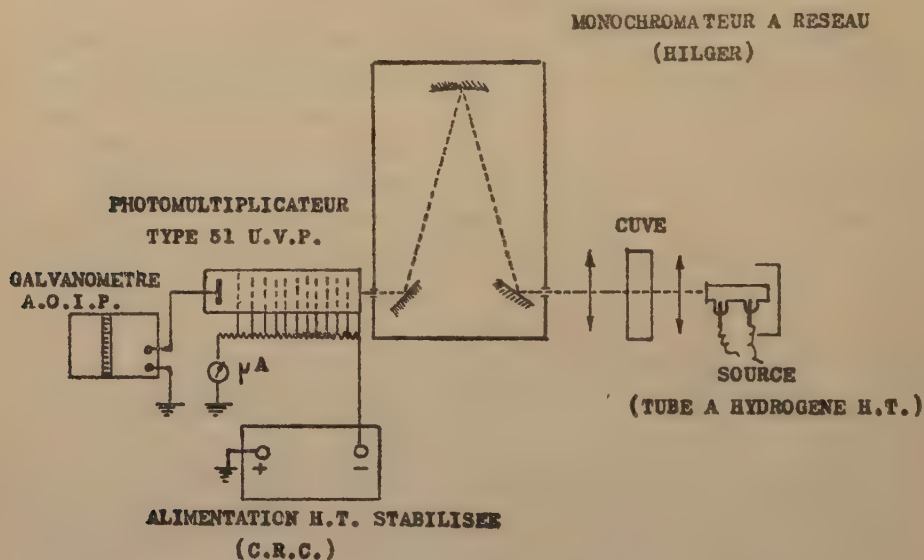


FIGURE XI. — Dispositif de mesure de l'absorption U.V.

Un monochromateur à réseau, Hilger, sélectionne le domaine spectral où a lieu le maximum d'absorption des solutions. La source servant à éclairer les échantillons est un tube à hydrogène haute tension.

La fraction de la bande passante est captée par un photomultiplicateur (type 51 UVP Radiotechnique) qui la transforme en courant électrique. Les lectures d'intensité anodique sont faites sur un galvanomètre A.O.I.P. ou envoyées sur un enregistreur galvanométrique SEFRAM type photodyne.

Analyse des produits formés

DANS LA PHASE LIQUIDE.

Nous avons rencontré les difficultés principales au cours de nos investigations sur les solutions aqueuses.

Pour les solutions dans l'hexane, nous verrons plus loin comment nous nous sommes ramené aux dosages dans les solutions aqueuses (47).

POUR LES SOLUTIONS AQUEUSES. Nous avons trouvé comme produits de décomposition principalement de l'ammoniaque, dans certaines conditions des nitrites et des nitrates toujours en très petites quantités, et enfin un alcool.

La difficulté majeure rencontrée est le dosage de l'ammoniaque en présence d'amines. La faible concentration en ammoniaque et la présence d'amines rendent l'application des méthodes classiques de dosages difficile (48). De plus, la présence de l'eau en quantité importante introduit dans certains cas (spectre infra-rouge, chromatographie) de nouvelles difficultés.

Nous avons étudié successivement l'acidimétrie, la polarographie, la chromatographie et la colorimétrie.

a) *L'acidimétrie* ne nous a pas permis en suivant le pH de mettre en évidence deux paliers de neutralisation comme nous le pensions, bien que les pK des amines et de l'ammoniaque soient différents ($pK_{NH_3} = 4,8$ pK amines = 3,3 à 3,9) (91). En suivant la conductivité nous n'avons pas pu mettre en évidence les deux constituants amine et ammoniaque. Dans les deux cas nous avons dosé la totalité de ces deux produits indistinctement.

b) Nous avons pensé à un *dosage polarographique*, mais cette méthode ne peut pas s'appliquer dans le cas des solutions qui nous intéressent car le potentiel d'oxydoréduction de l'eau est atteint avant celui de l'ammoniaque ou de l'amine (49). L'expérience nous a confirmé l'impossibilité de dosage en opérant ainsi.

c) *La chromatographie* : soit en *phase gazeuse* : par vaporisation de la solution nous pensions pouvoir séparer amine

et ammoniacque, mais la présence d'eau dissimule tous les pics que nous aurions pu avoir. L'eau présente en effet une rétention importante et très longue.

soit sur *colonne d'amidon* : cette technique s'applique à des concentrations en ammoniacque assez importantes ($C_{NH_3} > 90 \text{ mg/l}$) ; elle s'inspire de la méthode employée par Fuks et Rappoport (50) pour la séparation de l'ammoniacque et des mono, di, triméthylamine. L'éluant est le butanol saturé d'eau. Nous avons employé cette méthode quelquefois seulement et uniquement dans le cas où les quantités d'ammoniacque étaient importantes. Nous avons préféré les méthodes colorimétriques : elles se sont révélées d'un emploi très commode et nous ont permis de réaliser des dosages sur une gamme de concentrations assez étendue.

d) *La colorimétrie.*

α Première méthode.

Elle consiste en l'obtention d'une coloration à l'aide du réactif de Nessler. Ce réactif donne avec l'ammoniacque une coloration jaune-orangé en solutions diluées. Toutefois il est nécessaire d'opérer sur des solutions ne contenant pas de trop grandes quantités d'amine. Dans le cas contraire, on obtient alors un précipité blanc très abondant. Il faut donc diluer préalablement les solutions irradiées de façon à avoir une concentration en amine inférieure à $M/400$. Dans ces conditions les solutions d'amines ne donnent pas plus d'absorption que l'eau distillée additionnée de la même quantité de réactif de Nessler. Toutefois les mesures doivent être faites dans un intervalle de temps assez court après l'addition de réactif, car après une heure ou deux d'attente nous avons pu en effet mettre en évidence un léger trouble.

Les mesures sont faites à l'aide du spectrophotomètre type Jean et Constant à la longueur d'onde 4.000 Å , par rapport à une solution témoin additionnée de la même quantité de réactif de Nessler que la solution étudiée.

Cette méthode nécessite une dilution préalable de façon à se trouver dans les limites d'absorption, c'est-à-dire entre $10^{-3}M$ et $10^{-5}M$ en NH_3 . La seule limite d'application se trouve dans le fait que si l'ammoniacque est à des concentrations faibles (envi-

ron 30 mg/l) et en présence de fortes quantités d'amine (environ 100 fois plus) la dilution doit être grande afin d'éliminer l'influence de l'amine sur le réactif de Nessler, ce qui empêche la coloration due à l'ammoniaque d'être sensible. Dans ces cas nous avons eu recours à une deuxième méthode colorimétrique.

β Deuxième méthode.

Cette méthode est celle employée par Lubochinsky et Zalta (51) pour le dosage de l'ammoniaque dans les milieux biologiques.

Cette technique est également limitée par la présence en quantité importante d'amine (500 fois plus que d'ammoniaque). Elle nous a cependant permis d'opérer dans ce cas sur des concentrations initiales en ammoniaque plus petites ($15 \text{ mg/l} < c < 50 \text{ mg/l}$), car elle présente l'avantage de pouvoir s'employer souvent directement sur les solutions irradiées, sans dilution préalable. Pour ceci, nous faisons réagir sur la solution du phénate de sodium, en milieu tamponné à $\text{pH} = 12$ en présence de nitroprussiate de sodium comme catalyseur. Il se développe alors au sein de la solution une coloration bleue qui atteint son maximum d'intensité au bout de trente minutes et qui reste stable vingt-quatre heures.

Les mesures sont faites également au spectrophotomètre Jean et Constant au maximum d'absorption, c'est-à-dire à 6.300 Å.

Nous avons également dosé l'amine présente dans la solution avant et après l'irradiation. Ici encore c'est la méthode colorimétrique qui s'est montrée la plus appropriée à notre problème. Pour ceci nous avons employé la coloration qui prend naissance en présence de ninhydrine (52, 77) : deux moles de ninhydrine réagissent et après réduction donnent une base de Schiff qui forme des sels d'addition complexes avec l'amine. La coloration obtenue est soit rouge-violacé, soit jaune selon que nous avons un carbone primaire ou secondaire portant le groupement NH_2 (92).

L'ammoniaque donne une coloration rouge très légère qui perturbe la mesure. Toutefois étant donné que la quantité d'ammoniaque est dosée par ailleurs, il est facile de faire les corrections nécessaires.

Nous avons également employé la coloration développée par les amines en présence d'acide naphthoquinone-1, 2 sulfonique-4 (53). Les résultats obtenus à l'aide de ce réactif se sont toujours montrés en concordance avec ceux trouvés à l'aide de la méthode ci-dessus.

Au cours des diverses recherches que nous avons faites sur les solutions irradiées, nous avons été amené à rechercher des nitrites et des nitrates. Nous en avons trouvés quelquefois seulement ; les conditions conduisant à ces produits seront précisées lors de l'exposé des résultats expérimentaux. Chaque fois que nous les avons mis en évidence, nous avons observé des nitrites et des nitrates à l'état *de traces seulement*. Nous avons, ici encore, utilisé la colorimétrie. Le réactif classique de Griess nous conduit à la formation d'un colorant azoïque rouge par l'emploi de l'acide sulfanilique et de l' α naphtylamine. On effectue les mesures à 5.200 Å.

Le dernier type de dosage colorimétrique que nous avons fait nous a montré la présence d'alcools dans les solutions irradiées. Ces alcools ont été dosés par la mesure de la coloration obtenue à l'aide du nitrate cérique ammoniacal (54, 81). La coloration rouge obtenue est celle d'un complexe de coordination entre ce réactif et l'alcool. Les mesures d'absorption sont faites à 4.750 Å.

Toutes ces mesures colorimétriques se sont révélées d'une bonne sensibilité, ce qui s'avère nécessaire étant donné les faibles concentrations en produits, employées généralement. Mais la méthode est délicate à mettre en œuvre : il faut toujours opérer avec des échantillons témoins préparés simultanément aux échantillons à doser ; de plus, il faut également suivre toujours le même processus de manipulations surtout au point de vue du temps. Par exemple pour le dosage de l'alcool, il est nécessaire de faire les mesures après un laps de temps défini et toujours le même après avoir introduit le réactif. En effet, la coloration a tendance à diminuer assez rapidement par suite de la réduction du cérium de l'état d'oxydation IV à l'état III. Pour notre étude nous avons même été amené à extrapoler la valeur pour le temps zéro où le mélange a été fait.

PREMIERE METHODE COLORIMETRIQUE POUR LE DOSAGE DE L'AMMONIAQUE

Echantillon	Etalon	Etalon	Etalon	Etalon	Etalon	Etalon
Indication du colorimètre	96	78,5	60	39,5	20	10
Concentration en NH_3 (mg/l)	10	8	6	4	2	1
						0,4

APPLICATION : Solution d'isopropylamine M/100, exposée aux rayons ultraviolets.

Durée d'exposition : Echantillons de 1 à 8 respectivement 4 h 30, 9 h 30, 20 h, 23 h, 41 h, 49 h, 66 h, 90 h.
Dilutions pour les mesures : 5 fois pour les deux premiers échantillons, 20 fois pour les autres.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
Indication du colorimètre (cuves de 0,5 cm)	13,5	44	27	32	56	65	73	77
Concentration en NH_3 (mg/l)	1,35	4,4	2,75	3,25	5,60	6,55	7,4	7,85
Nombre de moles de NH_3 dans 100 cm^3 ($\times 10^{-5}$)	4,0	13	32	38	66	77	87	91

REMARQUE : Les deux premiers échantillons sont à la limite de l'emploi de cette méthode colorimétrique. En effet, la quantité d'amine est relativement importante par rapport à la quantité d'ammoniaque. Nous avons donc, pour des concentrations initiales en amine plus fortes, employé la deuxième méthode colorimétrique (par exemple, pour les solutions M/10 au début de l'irradiation).

TABLEAU IV

DEUXIEME METHODE COLORIMETRIQUE POUR LE DOSAGE DE L'AMMONIAQUE

Echantillon	Etalon	Etalon	Etalon	Etalon	Etalon	Etalon
Indication du colorimètre	12	22	33	44	54	65
Concentration en NH ₃ (mg/l)	10	20	30	40	50	60

APPLICATION : Solutions M/10 et M des diverses amines exposées aux rayons ultraviolets pendant 90 h.

Echantillon	Isoprop. am		n-Propylam.		Isobul. am.		n-Butylam.		Isoamylam.		n-Amylam.		n-Hex	
	M/10	M	M	M/10	M	M/10	M	M/10	M	M/10	M	M/10	M	M/10
Indication du colorimètre (cuves de 0,5 cm)	37,5	26	31	19	37,5	25	31	22,5	37,5	24	22	14,5	16	
Nombre de moles de NH ₃ dans 100 cm (x 10 ⁻⁴)	10	7	8,3	5	10	6,6	8,3	6	10	6,4	5,8	3,8	4,2	

Les dilutions pour les mesures, sont de 5 fois.

TABEAU V

C'est la reproductibilité des mesures qui limite la précision. Nous estimons pouvoir donner les valeurs indiquées à 3 % près.

Après ces divers dosages qui sont spécifiques, il reste toutefois un point à préciser. La colorimétrie nous a permis de mettre en évidence et de doser dans chaque cas un alcool. Il est probable que cet alcool a même squelette que l'amine considérée, étant donné le bilan de la réaction photochimique que nous verrons plus loin. Toutefois pour pouvoir identifier de façon certaine l'alcool obtenu nous avons fait appel dans deux cas précis, à deux techniques différentes.

Identification de l'alcool isopropylique par chromatographie en phase gazeuse : le chromatogramme obtenu est identique à celui donné par un échantillon témoin.

Au point de vue technique, signalons que la présence d'eau est très gênante. Il se produit en effet une rétention d'eau qui provoque une vague sur la région du chromatogramme dans laquelle doit se trouver l'alcool isopropylique. Nous avons donc pensé extraire cet alcool à l'aide d'un solvant ne présentant pas cet inconvénient. l'éther ne s'étant pas montré satisfaisant, nous avons employé le benzène ; c'est avec ce dernier corps que nous avons pu extraire l'alcool isopropylique et obtenir le chromatogramme ci-dessous.

Spectre infra-rouge et formation d'un dérivé cristallisé du pentanol : Nous avons préparé le phényluréthane relatif au pentanol. Le choix de cet alcool a été fait en fonction des considérations suivantes :

a) étant donné les solubilités relativement peu élevées des amines en C_6 , C_7 , C_8 , dans l'eau, les concentrations en alcools correspondants, obtenues sont également généralement faibles.

b) Les alcools deviennent de plus en plus insolubles dans l'eau au fur et à mesure que la chaîne s'allonge. On a donc intérêt à prendre un alcool à chaîne relativement longue.

Nous pouvions donc penser faire le phényluréthane sur l'un des trois alcools : butanol, pentanol, hexanol. Notre choix s'est porté sur le pentanol car le dérivé correspondant possède le point de fusion qui est le plus élevé des trois.

MODE OPÉRATOIRE. — Il faut grouper cinq expériences photochimiques sur des solutions M/10 afin d'avoir une quantité

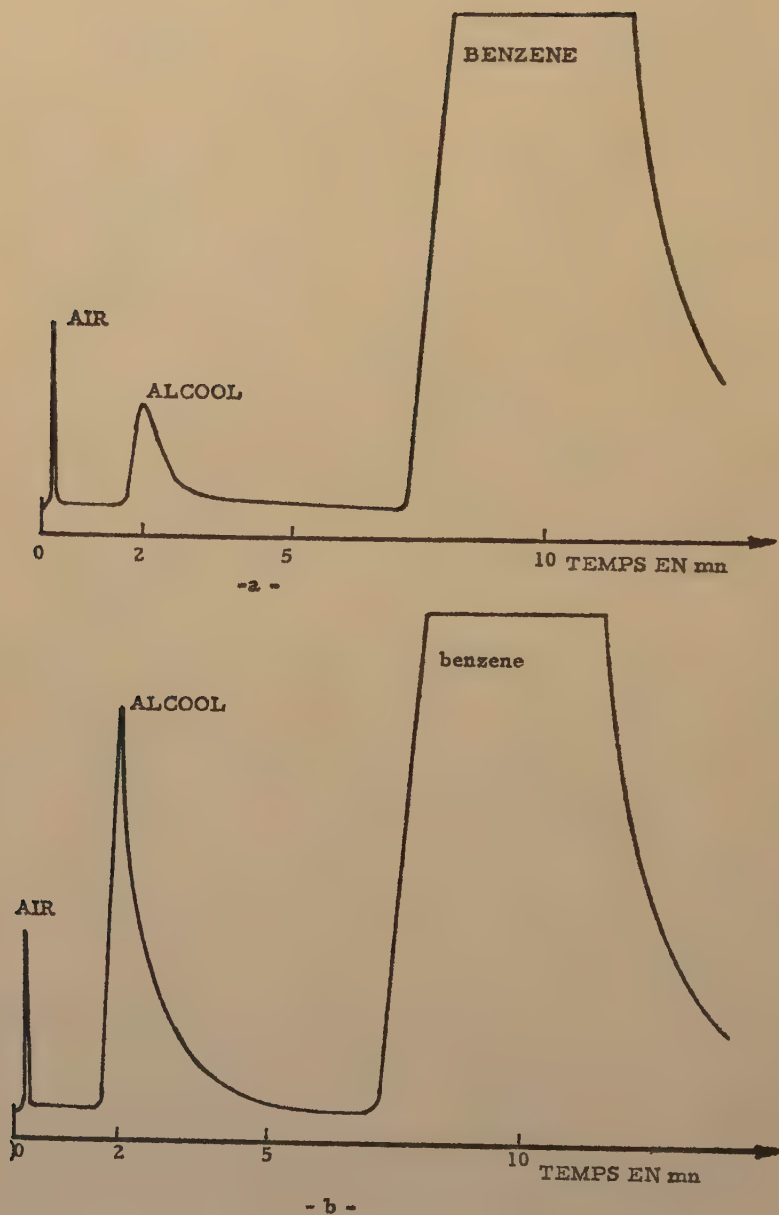


FIGURE XI^{bis}. — Chromatogrammes mettant en évidence l'alcool isopropylique.

- a) Dans l'échantillon étudié.
- b) Dans un échantillon témoin.

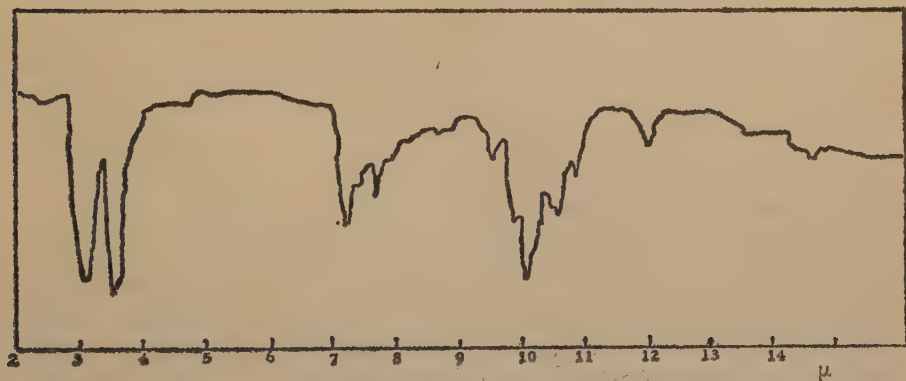
d'alcool suffisante. Les 500 cm³ de solution ainsi obtenus sont distillés et l'on recueille la fraction de tête passant vers 95°, 96° — environ 10 à 12 cm³ —. A cette température, en effet, passe l'azéotrope d'alcool et d'eau à 45 % d'alcool environ. Au refroidissement il se forme 2 couches car l'alcool est peu soluble à température ordinaire (2 %). Un peu d'amylamine est également entraînée lors de la distillation.

La fraction ainsi recueillie est mise en solution dans l'éther. Après plusieurs lavages par une solution étendue de HCl puis par de l'eau distillée, on sèche à l'aide de sulfate de sodium anhydre, on filtre et on évapore l'éther.

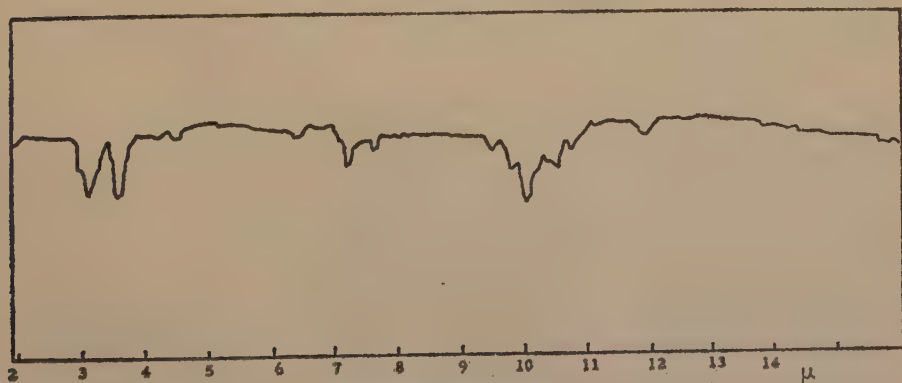
Le liquide obtenu a pour indice de réfraction :

$$n_D^{20} = 1,4098 \text{ alors que pour le pentanol } n_D^{20} = 1,40999.$$

Le spectre infra-rouge de ce produit est très semblable à celui



SPECTRE I - Echantillon témoin.



SPECTRE II - Echantillon.

du pentanol ; la différence de hauteur des pics provient du fait que l'épaisseur de l'échantillon est beaucoup plus faible.

Sur le reste du produit nous avons fait agir l'isocyanate de phényle. La réaction est lente et au bout de deux heures à 35° environ, nous portons au voisinage de 0°. Les petits cristaux apparus sont repris à l'éther de pétrole (fraction 60°, 70°). Après quatre recristallisations nous obtenons des paillettes blanches dont le point de fusion, pris au bain de mercure, nous donne le point de fusion de 46°3. La littérature indique 46° (100).

Un échantillon soumis à la microanalyse a fourni les résultats suivants :

$C_{12}H_{17}O_2N$,	Calculé % :	C 69,59 ;	H 8,21 ;	N 6,77
	Trouvé :	69,35 ;	7,98 ;	6,76

Nous pouvons donc conclure à la présence de pentanol.

POUR LES SOLUTIONS DANS L'HEXANE :

Le coefficient de partage des amines entre l'eau et l'hexane est suffisant pour permettre à une quantité importante d'amine de se trouver dans la phase aqueuse. Nous n'avons pas mesuré ce coefficient car nous avons procédé chaque fois par comparaison. En effet, il nous a suffi, à partir de solutions dans l'hexane, d'agiter en présence d'eau et de doser l'amine dans la phase aqueuse en procédant de la même façon pour une solution témoin. Nous sommes donc ramené à un dosage en phase aqueuse. Il en est de même, éventuellement, pour l'ammoniaque. Toutefois il est un produit que nous n'avons pas pu doser de cette façon : l'hexène. En effet nous avons mis en évidence dans les solution irradiées un certain degré de non saturation. Pour ceci nous avons suivi le processus suivant :

les solutions sont lavées plusieurs fois par de l'acide chlorhydrique dilué et par de l'eau distillée. Les eaux de lavages sont recueillies et examinées séparément. Elles contiennent éventuellement les produits mentionnés plus loin.

Les hydrocarbures ainsi lavés sont dosés quant à leur insaturation à l'aide de l'eau de brome par titrage en retour avec l'iodure de potassium et le thiosulfate de sodium.

Afin de vérifier si un peu de cette non saturation passait

dans la phase aqueuse, nous avons également fait des essais à l'eau de brome. Bien entendu, l'amine dissoute réagit sur ce réactif, mais les résultats trouvés indiquent, dans quelques cas, une quantité nécessaire plus grande que celle correspondant à l'amine. Nous avons tout d'abord pensé à une dissolution d'hexène dans l'eau. Des essais sur des solutions d'hexène dans l'hexane nous ont montré que la différence trouvée plus haut ne provenait pas de l'hexène. Nous pensons que cette non saturation est portée par la chaîne hydrocarbonée de l'amine elle-même. Soulignons que cette mesure est assez délicate à effectuer et que le dosage de cette amine non saturée est assez imprécis.

Nous avons mis en évidence la présence d'un composé non saturé. Nous pensons d'après le bilan de la décomposition photochimique (obtention d'hydrogène exclusivement) que ce produit est l'hexène. Il faut cependant le caractériser de façon plus précise.

Tout d'abord, nous avons constaté, au cours de l'irradiation, l'apparition d'une bande d'absorption de la solution vers 2.220 Å, ce qui correspond, au point de vue longueur d'onde, au maximum d'absorption de l'hexène (55,56).

De plus, nous avons préparé le dérivé dibromé correspondant au produit non saturé obtenu. La mesure de son point d'ébullition, de son indice de réfraction, de sa densité, de sa composition en brome nous a conduit à admettre qu'il s'agit bien d'hexène et nous a de plus permis de préciser la position de la double liaison dans ce composé.

MODE OPÉRATOIRE : nous partons d'une solution de butylamine dans l'hexane, sensiblement N/10. Deux échantillons de 100 cm³ exposés environ 100 heures chacun, nous ont servi de produit de départ. Nous coulons directement le brome dans cette solution maintenue à — 10° environ. La disparition de la coloration due au brome est instantanée et nous arrêtons toute addition dès l'apparition d'une légère coloration persistante. Dans ces conditions, l'hexane ne réagit pas sur le brome, ce que nous avons vérifié sur un échantillon témoin. Le très léger excès de brome est éliminé par quelques grammes de bisulfite de sodium en poudre. Le produit est filtré et distillé, tout d'abord à la pression atmosphérique afin d'éliminer l'hexane, puis sous pression réduite : 20 mm de mercure.

On recueille le cœur qui passe à 91°5 ; 92°.

Les valeurs données pour les trois dibromohexanes sont les suivantes :

dibromo-1,2 hexane : $n_D^{20} = 1,5024$ $d_4^{20} = 1,5774$ (101, 102)

$E_{36} = 103^\circ ; 105^\circ$ $E_{18} = 89^\circ ; 90^\circ$ $E_{12} = 82^\circ$

dibromo-2,3 hexane : $n_D^{20} = 1,5025$ $d_4^{20} = 1,5812$

$E_{16} = 90^\circ$

dibromo-3,4 hexane : $n_D^{20} = 1,5045$ $d_4^{20} = 1,6027$

$E_{13} = 80^\circ ; 81^\circ$ $E_{10} = 73^\circ ; 74^\circ$

Le point d'ébullition obtenu nous permet de penser qu'il s'agit soit du dibromo-1,2 hexane, soit du dibromo-3,4 hexane.

Les valeurs obtenues pour l'indice et la densité nous permettent de penser qu'il s'agit du premier de ces composés.

$n_D^{20} = 1,5026$ $d_{20}^{20} = 1,5807$ $\rightarrow d_4^{20} = 1,5778$

La mesure de la composition en brome nous montre qu'il s'agit bien d'un composé dibromé de l'hexane :

après avoir traité par la potasse alcoolique à 50° environ, on étend la solution à 500 cm³ (pour 13,0075 g de produit au départ), on dose la solution obtenue par le nitrate d'argent, lui-même dosé en retour par le thiocyanate d'ammonium. On trouve ainsi 8,45 g. de brome, ce qui correspond au pourcentage de 64,6 en poids, alors que le pourcentage théorique est 65,6. Le composé obtenu est donc l'hexène-1.

ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE.

Le procédé qui nous a servi le plus souvent pour l'analyse des gaz surmontant les solutions est le dispositif classique de la burette de Bunte accouplée à un eudiomètre. Nous ne reviendrons pas sur ce dispositif, toutefois il faut signaler que son emploi est parfaitement adapté seulement dans les cas où la quantité de gaz est suffisamment grande. Nous nous sommes efforcé de faire des prises d'essai pour ces analyses au minimum de 15 cm³ afin d'avoir une précision satisfaisante.

Les gaz que nous avons eu à étudier sont l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le gaz carbonique.

Notons que cette méthode s'applique uniquement dans le cas où nous disposons d'une quantité de gaz suffisante. Pour les autres cas qui correspondent à l'étude des solutions dans l'hexane à l'aide de l'appareil décrit figure IV, nous employons le système qui est adjoint à cet appareil, c'est-à-dire, rappelons-le, un dispositif permettant de vérifier que le gaz dégagé est bien de l'hydrogène.

Enfin la dernière méthode mise en œuvre est la chromatographie en phase gazeuse qui nous a permis de dénombrer et de confirmer la nature des gaz présents au-dessus des solutions.

Spectrographie en solvant rigide

Après l'étude photochimique dans un solvant polaire puis dans un solvant non polaire, il nous restait à étudier un solvant d'un autre type qui permet aux molécules et autres particules d'être encore plus indépendantes : un solvant rigide.

Cette technique tient une place modeste dans notre travail car l'étude complète dans ce domaine nécessiterait l'emploi de la résonance paramagnétique électronique, seule méthode permettant une caractérisation spécifique des radicaux libres qui prennent naissance lors de la photolyse.

A défaut de cette technique nous nous sommes adressé à la méthode spectrophotométrique.

Le choix de systèmes solvants organiques, tels que ceux proposés ci-dessous, qui se solidifient sans cristalliser et conservent de ce fait leur parfaite transparence, permet l'observation d'états énergétiques normalement indiscernables et la caractérisation de l'effet photochimique pur (57, 58).

La rigidité du solvant contenu dans une cuve en quartz à faces parallèles est obtenue par immersion dans l'azote liquide. L'irradiation s'effectue dans ces conditions.

Faute de vase de Dewar à fenêtres de quartz, nous sommes conduit à sortir la cuve du bain d'azote liquide afin d'opérer toutes les déterminations spectrales.

Ce mode opératoire présente deux inconvénients importants, le premier est lié au fait que la cuve, ainsi transportée dans l'atmosphère ambiante, se recouvre rapidement d'une pellicule de givre qui empêche toute mesure optique. Nous avons

empêché ce givrage en enduisant la cuve d'alcool absolu qui forme alors une pellicule transparente et ne modifie pas l'intensité lumineuse transmise.

Le deuxième inconvénient a trait au réchauffement de la solution ce qui modifie sa rigidité et diminue donc la concentration en radicaux libres.

Au point de vue du choix des solvants, il faut, nous l'avons dit, des corps qui forment des solides transparents à basse température et qui restent rigides au cours de l'irradiation, tout en étant transparents aux rayons ultraviolets et visibles. Il est une famille de corps qui remplissent ces conditions : celle des hydrocarbures saturés. Nous avons essayé l'isopentane et le méthyl-3 pentane. Toutefois, ils ne conviennent pas très bien car le premier est encore un peu visqueux à la température de l'azote liquide et le second, quoique assez rigide, a tendance à se ramollir sous l'influence d'une lumière intense.

Nous avons utilisé des mélanges d'hydrocarbures qui présentent les inconvénients ci-dessus à un degré très atténué.

Les mélanges suivants ont été préparés et employés :

- I { 3 parties de méthyl-3 pentane pur pour spectroscopie,
2 parties d'isopentane pur pour spectroscopie ;
- II { 3 parties d'isopentane pur pour spectroscopie.
2 parties de méthylcyclohexane pur pour spectroscopie.

Nous avons aussi essayé l'emploi du mélange très fréquemment utilisé dans la chimie des radicaux libres connu sous le nom d'EPA (59) :

- III { 5 parties d'éther,
5 parties d'isopentane,
2 parties d'alcool éthylique.

Il présente l'avantage d'être très rigide à la température où nous travaillons mais, étant donné les longueurs d'onde assez basses dans l'ultraviolet que nous employons, le solvant ainsi préparé ne présente pas une transparence aussi grande que les deux premiers.

Les résultats que nous donnons ont été obtenus à l'aide du premier mélange. Il est bon d'insister sur la qualité des produits à employer ; ils doivent être spectroscopiquement purs et

absolument secs, car de petites quantités d'eau semblent initier une cristallisation.

Les spectres sont tracés à l'aide du montage précédemment décrit page 44. Ils comportent les spectres témoins du solvant liquide (20°C), du solvant congelé (77°K), de la solution liquide (20°C) avant irradiation et après irradiation, de la solution congelée (77°K) avant irradiation et après irradiation.

Nous avons jusqu'ici indiqué les diverses techniques expérimentales que nous avons mises en œuvre, ainsi que les résultats obtenus en ce qui concerne la pureté des produits de départ sur lesquels nous travaillons.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de ces techniques et de ces produits ainsi purifiés.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude photochimique des solutions d'isopropylamine ; nous avons effectué ainsi une étude pilote générale sur ce corps.

Au cours de la deuxième partie, nous donnons les résultats relatifs aux autres amines étudiées, tout en essayant d'établir des comparaisons et des liens avec l'étude précédente. Par exemple, nous essayons de montrer l'influence de la condensation en carbone de la chaîne des amines, ainsi que l'importance de la présence d'un groupement méthyl porté latéralement par le deuxième carbone de la chaîne.

Solutions d'isopropylamine

SOLUTIONS AQUEUSES.

A la température où nous travaillons (0° à 30°C), à l'obscurité et à l'abri de l'air, les solutions aqueuses d'isopropylamine sont très stables. Après l'irradiation aux rayons ultraviolets, dans les conditions indiquées précédemment, nous avons identifié dans la solution : de l'ammoniaque, de l'alcool isopropylique, quelquefois des nitrites et des nitrates toujours en petite quantité. Dans la phase gazeuse, nous avons identifié de l'azote.

Ces divers produits ont pu être identifiés et dosés au moyen des méthodes indiquées plus haut.

Après chaque expérience nous avons dressé un bilan pondéral de façon à vérifier si tout le produit initial qui avait disparu se retrouvait bien dans les divers constituants trouvés à la fin.

Nous avons obtenu une coïncidence satisfaisante des résultats.

Voici un exemple de bilan, portant l'un sur la quantité d'azote, l'autre sur le carbone.

Conditions expérimentales :

Solution d'isopropylamine M/100 (échantillon de 100 cm³)

— Po₂ = 410 mm Hg,

— temps = 57 heures,

— θ = 20°C,

— intensité de la source entre 2.000 Å et 2.300 Å = $5,6 \times 10^{15}$ quanta/sec/cm².

atomes-grammes d'azote ($\times 10^{-8}$)

Quantité d'amine au départ		1,02
Quantité d'amine restante	0,10	TOTAL : 1,00
Quantité d'ammoniac	0,74	
Quantité d'azote	0,16	
Traces de NO ₂ ⁻		

Il y a donc correspondance entre les 2 totaux (1,00 pour 1,02).

Nombre de moles ($\times 10^{-3}$)

Quantité d'amine au départ		1,02
Quantité d'amine restante	0,10	TOTAL : 1,04
Quantité d'alcool	0,94	

La correspondance est ici encore satisfaisante (1,04 pour 1,02).

Les valeurs trouvées coïncident à 2 % près. Or la précision donnée par les dosages colorimétriques est 3 %. L'erreur est inférieure à la précision des mesures.

Remarquons que la présence de NO_2^- est très faible et qu'elle n'intervient pas dans le bilan global.

Remarquons également que la façon dont coïncident les valeurs données exclut la présence d'autres corps que ceux indiqués à des concentrations supérieures à 3 % de la concentration d'amine au départ. En particulier l'hydroxylamine NH_2OH qui pourrait être envisagée comme produit de photolyse ne peut pas être présente à plus de 3×10^{-4} moles/l. Des essais de mise en évidence de ce produit ont donné des résultats négatifs confirmant cette remarque.

Afin de caractériser l'action des rayons ultraviolets sur ces solutions et de pouvoir établir des comparaisons, nous notons suivant les cas :

— soit le nombre de moles d'amine décomposées,

— soit le rendement quantique de la réaction. Le rendement quantique est, rappelons-le, le rapport du nombre de molécules décomposées au nombre de photons absorbés par la solution.

INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE

Pour cette étude nous plaçons l'échantillon à la sortie du monochromateur dont la fente d'entrée est éclairée par la lampe à vapeur de mercure haute pression. Les fentes d'entrée et de sortie sont réglées assez larges de façon à avoir une intensité suffisante. La bande passante est alors de 50 Å environ. Nous obtenons alors la courbe représentée figure XII.

Cette courbe est tracée pour une solution sensiblement M/10. Pour les concentrations supérieures ou inférieures, nous avons toujours obtenu la même courbe (sauf toutefois en ce qui concerne la région 2.400 Å qui se trouve légèrement déplacée vers les valeurs supérieures ou inférieures).

L'une des lois classiques de la photochimie est la loi de Grotthus-Draper : pour être actinique une radiation doit nécessairement être absorbée. Les longueurs d'onde actives se situent donc dans le domaine inférieur à 2.400 Å (figure XIIa).

Nous avons pu constater en effet que les longueurs d'onde situées dans cette région sont actives. Remarquons que ce domaine correspond à des radiations dont l'énergie est supérieure à 120 kcal/mole. Cette énergie est assez largement supé-

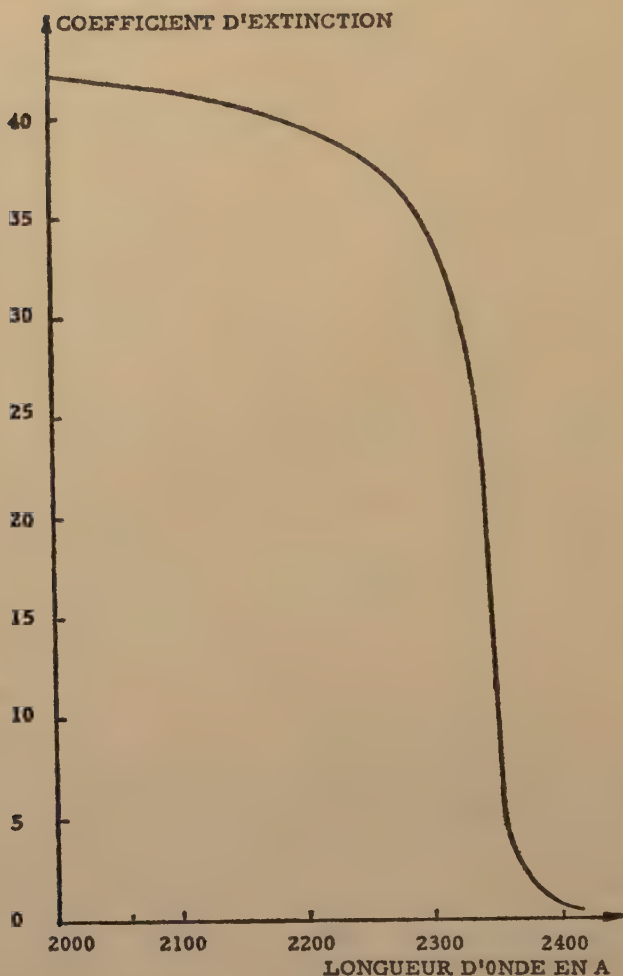


FIGURE XII.

a) Spectre d'absorption de l'isopropylamine en solution dans l'eau.

rieure aux énergies de liaison entre atomes de la molécule d'amine :

C — C	—	85 kcal/mole (65 ; 95)
C — N	—	68 kcal/mole (65 ; 93 ; 95)
C — H	—	100 kcal/mole (65 ; 94 ; 95)
N — H	—	98 kcal/mole (95)

Nous pouvons donc nous attendre à la *possibilité* de cassure de certaines liaisons.

Le rendement quantique passe par un maximum très aplati lorsque la longueur d'onde varie : ce maximum se situe aux alentours de 2.300 Å. Toutefois, afin d'augmenter les quantités d'amine transformées, et de réduire les temps d'irradiation, nous avons effectué toutes les expériences suivantes à l'aide de la totalité du rayonnement de la lampe.

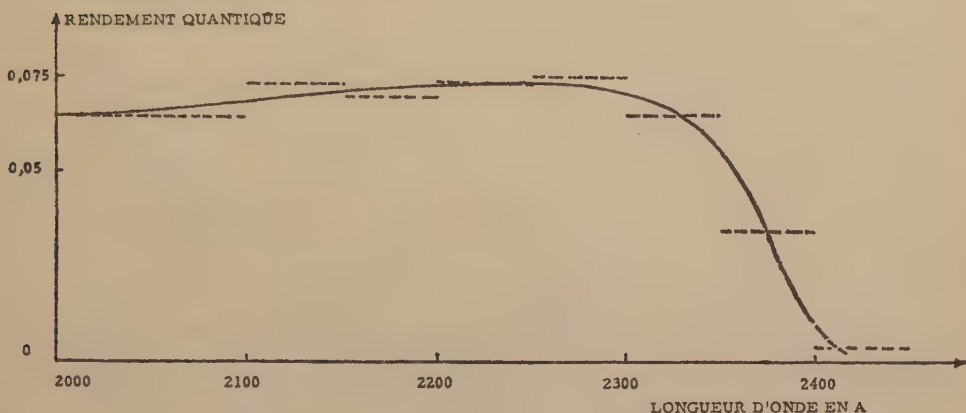


FIGURE XII. — b).

Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde.

Les traits en pointillé indiquent la valeur du rendement quantique pour une irradiation par une bande de longueurs d'onde de 50 Å environ (solutions d'isopropylamine dans l'eau M/10).

INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DE LA SOURCE :

Afin de pouvoir étudier l'influence de l'intensité de la source, nous avons interposé entre la source et la solution irradiée, diverses grilles métalliques à mailles plus ou moins lâches et à fils plus ou moins gros. Ces grilles sont noircies au noir de carbone afin d'éviter toute réflexion parasite et plus ou moins sélective. La mesure de la transmission de ces grilles est effectuée à l'aide du montage spectrophotométrique que nous avons décrit précédemment.

Le rendement quantique n'est pas modifié quand on fait varier l'intensité de la source provoquant la photoréaction. Ceci prouve que le nombre de molécules d'amines qui réagissent est proportionnel au nombre de photons qui arrivent sur la cellule ; en effet lorsque l'intensité est divisée dans un certain

rapport, le nombre de photons absorbés est diminué dans le même rapport. Il s'ensuit que le nombre de molécules décomposées est à diviser par le même nombre : donc le rendement quantique est inchangé.

La fig. XIII montre le nombre de molécules décomposées en fonction de l'intensité. La pente de cette droite est égale au rendement quantique multiplié par l'inverse du coefficient d'absorption de la solution employée.

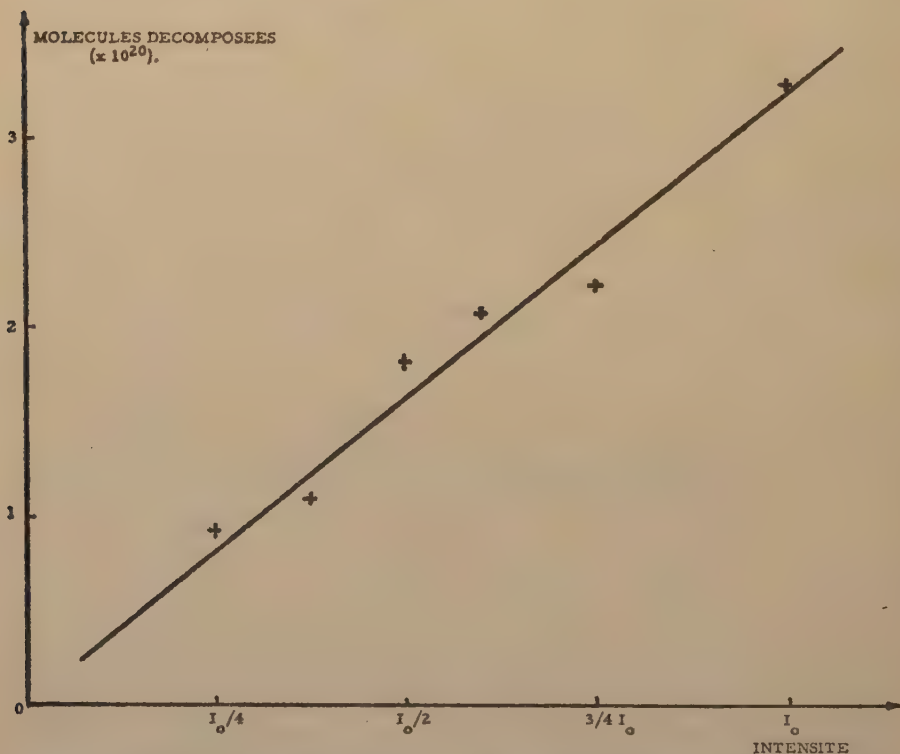


FIGURE XIII. — Nombre de molécules décomposées en fonction de l'intensité de la source. Solutions d'isopropylamine $10^{-2}M$. Durée d'irradiation, 41 h. P néon = 220 mm Hg.
 $I_0 = 5,6 \cdot 10^{15}$ quanta/s/cm².

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION.

Examinons comment varie le rendement quantique en fonction de la concentration en amine.

Avant toute expérience, on se rend compte que dans les conditions de travail utilisées, les concentrations à employer doivent se situer entre deux limites. En effet, on ne doit pas

avoir de concentrations trop faibles si l'on veut avoir un rendement suffisant. Soulignons ici qu'il ne s'agit pas de rendement quantique. Il s'agit de rendement au sens habituel du terme, c'est-à-dire qu'il est souhaitable d'utiliser au maximum l'énergie émise par la lampe dans la région actinique : chaque photon arrivant sur la solution doit avoir une probabilité de rencontre suffisamment grande avec une mole de soluté. (Le rendement quantique, qui sert à caractériser la réaction est, rappelons-le, le rapport du nombre de molécules décomposées au nombre de photons absorbés).

Pour des commodités de dosage aussi, les concentrations trop petites doivent être évitées.

Des concentrations trop élevées ne doivent également pas être employées.

En effet, l'amine en trop grande quantité est gênante pour effectuer les dosages, en particulier pour l'ammoniaque ; de plus, on perd ainsi l'avantage que l'on peut avoir à opérer en solution, les molécules de soluté commençant à avoir une interaction les unes sur les autres.

Ces limites de concentrations en quelque sorte prévues à l'avance, l'expérience les fixe de façon assez précise puisque le rendement quantique lui-même passe par un maximum lorsque la concentration varie.

Pour cette étude, nous avons fait varier la concentration de 1 à 10^{-3} mole par litre. Les résultats obtenus sont indiqués figure XIV.

On note dans ces résultats que le rendement quantique est maximum pour les concentrations comprises entre $5 \cdot 10^{-3}$ M et 10^{-2} M. Nous prendrons pour la suite de notre étude la concentration de 10^{-2} M.

Remarquons que ces variations de rendement quantique sont provoquées par les variations de concentration et également par les variations de pH qui s'ensuivent. Il faut voir quelle est l'influence de ces deux facteurs sur le phénomène.

On est donc ainsi amené à étudier l'influence du pH.

INFLUENCE DU pH :

En dissolvant simplement l'isopropylamine dans de l'eau, nous obtenons un pH de l'ordre de 11,5 pour une concentration 10^{-2} M.

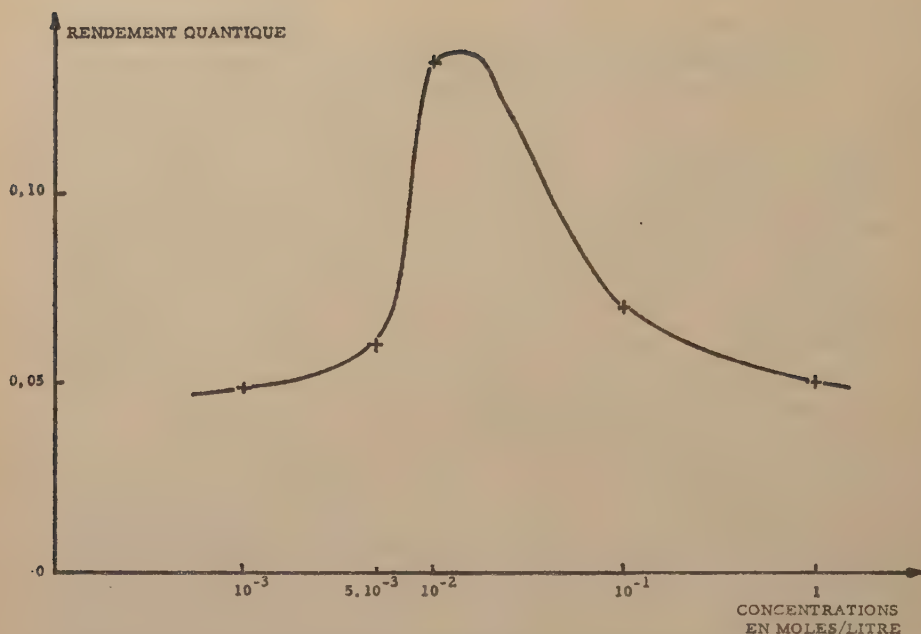


FIGURE XIV. — Rendement quantique en fonction de la concentration. Solutions d'isopropylamine. Durée d'irradiation 90 h. $P_{O_2} = 0$.

La littérature indique que la constante d'ionisation correspondant à l'équilibre :

$RNH_3^+ \rightleftharpoons RNH_2 + H^+$ ($RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$) est de $4,6 \times 10^{-4}$; ($pK = 3,4$). De sorte qu'à pH 11,6 et pour $C = 10^{-2}M$, l'isopropylamine est sous forme ionique à 20 %. C'est pour cette concentration que nous avons fait notre étude.

Etant donné que le pH varie au cours de l'irradiation, nous sommes tenté de tamponner la solution. En général ceci correspond à une erreur du point de vue photochimique pur. En effet les tampons introduits peuvent subir eux-mêmes une action photochimique. C'est le cas par exemple des tampons aux phosphates.

(Signalons au passage que les mesures de pH peuvent comporter en plus de l'erreur d'alcalinité, une erreur inhérente aux solutions d'amines due au fait que la réponse de l'électrode de verre très rapidement n'est plus linéaire par suite de modifications provoquées par la solution sur le verre. Il faut donc avoir soin de standardiser souvent les électrodes et même au besoin les changer. Les mesures doivent être faites rapidement en évitant un contact prolongé des électrodes et de la solution.)

Toutefois, ici, dans le but de faire varier la proportion de forme ionique, nous avons été amené à faire varier le pH des solutions.

Pour ceci nous avons introduit de petites quantités de soude ou d'acide sulfurique après avoir vérifié que ces corps n'absorbaient pas dans le domaine de longueurs d'onde utilisé.

Les résultats obtenus lors d'irradiations de solutions ainsi traitées, montrent des différences d'effets considérables pour une faible variation de pH. D'où la courbe ci-contre.

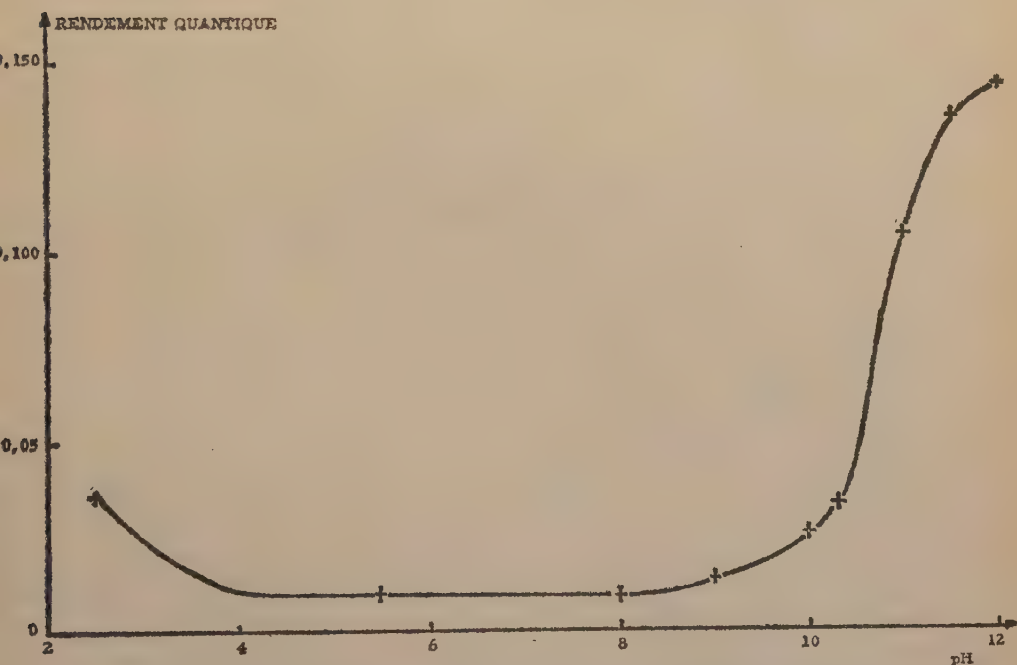


FIGURE XV. — Rendement quantique en fonction du pH.
Solutions d'isopropylamine. Durée d'irradiation 90 h.

Nous voyons que le rendement quantique décroît rapidement lorsque le pH décroît et que, à partir de pH 10 la réaction devient très peu importante. Une très légère augmentation se produit aux alentours de pH 3 mais étant donné que cela correspond à un milieu très acide, il est certain que les réactions secondaires risquent d'être modifiées beaucoup. Nous limiterons nos observations au pH 7.

L'étude de l'influence du pH nous a conduit à penser que l'état de la molécule d'amine au sein de l'eau intervenait et que le comportement de la molécule n'était pas le même suivant qu'elle était ionisée ou non. On peut donc penser que l'effet photochimique est d'autant plus marqué que le nombre de molécules non ionisées est plus grand. Deux explications peuvent être données de ce phénomène :

— soit que seules les molécules ionisées interviennent dans la photolyse ;

— soit que les ions inhibent la réaction.

Nous avons tracé les courbes :

— Rendement quantique en fonction du nombre de moles ionisées.

— Rendement quantique en fonction du nombre de moles non ionisées.

pour une solution M/100 dont on a fait varier le pH (donc α).

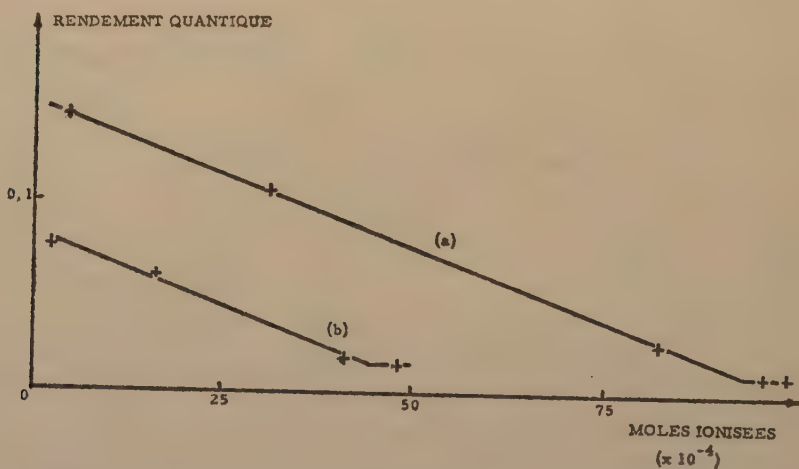


FIGURE XVI. — Rendement quantique en fonction du nombre de moles ionisées.

a) Concentration 10^{-2} M.

b) Concentration $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Cette étude seule ne permet pas de conclure de façon définitive. Dans ce but, nous avons fait la même étude sur une solution M/200. Les résultats obtenus ainsi que ceux de l'étude de l'influence de la concentration nous ont permis de conclure.

En effet, avec la solution M/200 nous avons obtenu les deux courbes suivantes :

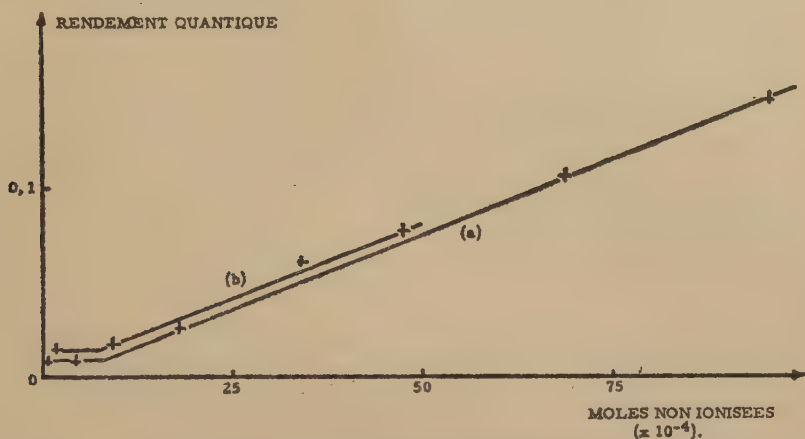


FIGURE XVII. — Rendement quantique en fonction du nombre de moles non ionisées.

a) Concentration 10^{-2} M.

b) Concentration $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Nous voyons que les courbes XVII a et XVII b sont très voisines, alors que les courbes XVI a et XVI b sont nettement distinctes.

Nous avons ici fait varier le pH en ajoutant à une solution donnée un peu d'acide sulfurique ou de soude. Nous pouvons également faire varier le pH en faisant varier la concentration. Les résultats obtenus par ces deux méthodes se recoupent et justifient le fait d'ajouter de l'acide sulfurique ou de la soude sans crainte de perturbations d'ordre purement photochimique.

Nous pouvons dire que dans les limites de concentrations où nous avons travaillé (de 10^{-4} à 10^{-3} moles non ionisées), c'est la concentration en moles non ionisées qui est déterminante.

Ceci paraît assez logique car en solution dans l'eau, l'amine et les ions qui prennent naissance sont tous deux hydratés et la liaison H est plus forte avec l'ion qu'avec l'amine (65).

Les ions sont donc beaucoup plus stabilisés que la molécule et offrent en conséquence une possibilité de cassure plus difficile.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE :

Nous avons effectué quatre expériences aux températures suivantes : 16, 21, 25, 27°. Il n'est guère possible de manipuler à une température supérieure à 27° car la tension de vapeur de l'isopropylamine devient importante $E = 33^{\circ}\text{C}$.

Les résultats obtenus sont représentés figure XVIII.

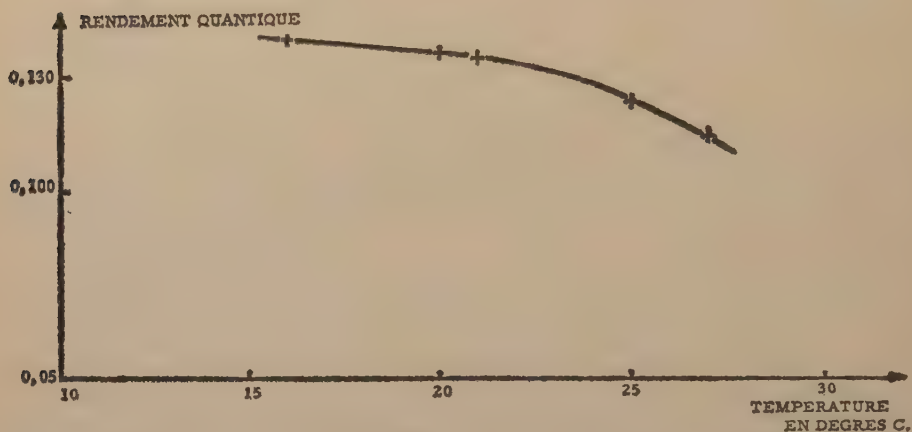


FIGURE XVIII. — Rendement quantique en fonction de la température. Solution d'isopropylamine 10^{-2} M. Durée d'irradiation 90 h.

Le coefficient thermique de la réaction est faible. De plus ce coefficient est négatif.

Or, toute variation de température a, en général, trois types d'effets qui peuvent intervenir éventuellement au cours d'une réaction photochimique :

- 1. Modification de l'absorption ;
- 2. Influence sur l'acte primaire lui-même, c'est-à-dire que le nombre de moles décomposées dans le premier temps d'action des rayons ultraviolets n'est pas le même ;
- 3. Action sur les réactions secondaires qui sont des réactions thermiques classiques.

Le premier point n'intervient pas ici, puisque toute modification d'absorption se traduit par une modification du rendement quantique. Le nombre de photons absorbés est, en effet, introduit dans le calcul du rendement quantique.

Bien que nous travaillions sur une bande de longueurs d'onde, la variation du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde n'est pas assez grande (cf ci-dessus) pour provoquer des variations de l'importance de celles observées ici.

Le deuxième point figure parmi les possibilités d'explications, bien que, d'une façon générale, l'acte primaire varie assez peu en fonction de la température.

Le troisième point est également probable, puisqu'il conduit à admettre que les réactions secondaires diminuent lorsque la température croît.

Il reste encore un facteur qui, pensons-nous, pourrait intervenir pour expliquer cette variation ; c'est la variation du coefficient de dissociation en fonction de la température. Cette hypothèse est à éliminer car le calcul fait, à partir des données de Hall et Sprinkle (60) nous a montré que cette variation est bien inférieure à ce que nous pouvions attendre si elle avait été à l'origine des variations observées sur la photolyse ($\Delta \alpha = 8/1000$).

Les études précédentes ont été faites, avec comme atmosphère surmontant les solutions, soit un gaz inerte : le néon, soit uniquement la vapeur des constituants de départ : amine et eau.

Nous avons fait varier la pression du néon, ou plus exactement la somme des pressions partielles du néon, de l'amine et de l'eau. Signalons toutefois que l'isopropylamine et, en fin d'expérience, l'ammoniaque, sont des produits très avides d'eau et très solubles dans l'eau ; leur tension de vapeur en présence d'eau est très faible (96).

Une expérience préliminaire faite avec une solution M/100 dégazée et laissée en équilibre avec la vapeur, nous a confirmé que, à 20°C, la pression qui s'établit est très voisine de la tension de vapeur de l'eau (18,5 mm de Hg). Dans toutes nos mesures, nous avons donc tenu compte de cette valeur pour ajuster les pressions gazeuses. Les variations de pression du néon n'ont pas une grosse influence sur le cours de la réaction : il se décompose d'autant moins de moles d'isopropylamine que la pression du néon est plus forte. Courbe représentée figure XIX.

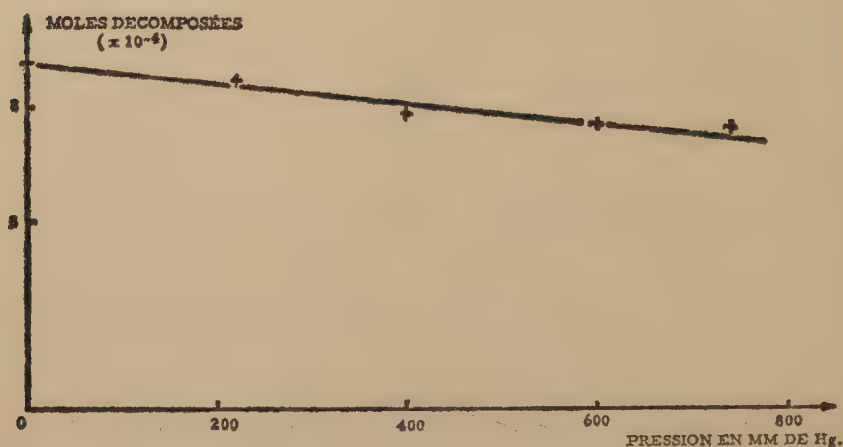


FIGURE XIX. — Nombre de moles d'amine décomposées en fonction de la pression de néon.
Solution d'isopropylamine 10^{-2} M. Temps d'irradiation 90 h.

Nous avons étudié l'influence de l'oxygène sur le cours de la réaction de photolyse. Il réagit sur les produits en cours de transformation et cette action peut nous éclairer sur le comportement éventuel de l'air sur les solutions irradiées.

La première remarque expérimentale à faire est que nous avons observé dans chaque cas une absorption apparente d'oxygène très faible. Nous précisons que cette absorption est apparente car l'analyse gazeuse nous a montré qu'en fait il y avait simultanément absorption d'oxygène et rejet d'azote : l'absorption est donc légèrement supérieure au volume d'azote dégagé.

Lorsque la pression partielle d'oxygène augmente, le rendement quantique augmente également, ceci pour un temps d'irradiation déterminé (figure XX).

Parmi les produits trouvés dans la solution, nous avons mentionné des nitrates et des nitrites en petite quantité. Ces deux corps ont été mis en évidence seulement dans le cas où la phase gazeuse comportait de l'oxygène. Leur quantité est très faible et ne peut pas intervenir dans le bilan pondéral. Toutefois, étant donné la sensibilité de la méthode colorimétrique employée, nous pouvons affirmer cette présence en signalant que la concentration semble passer par un maximum, ce maximum se situant, au cours du temps, sensiblement lors de l'apparition de l'azote.

L'étude cinétique des réactions que nous avons effectuée nous éclaire un peu sur le comportement des solutions irradiées, car les résultats que nous avons fournis jusqu'ici étaient les valeurs des mesures faites au bout d'un temps déterminé d'irradiation.

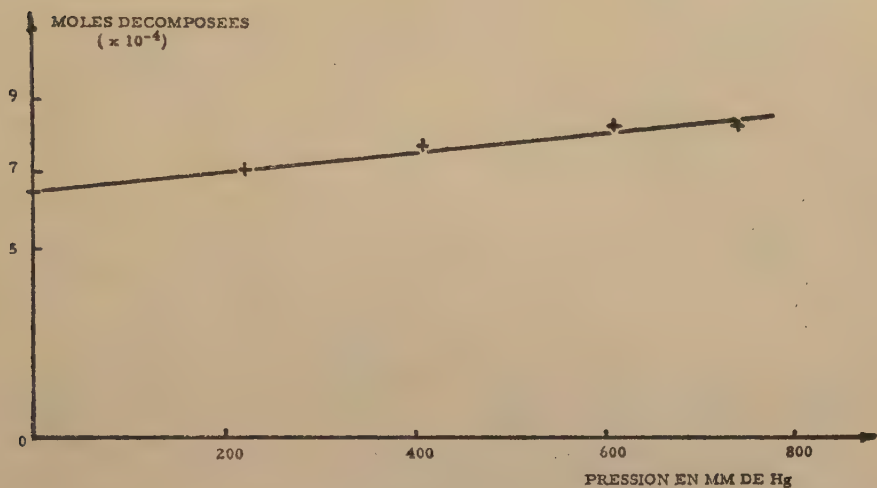


FIGURE XX. — Nombre de moles d'amine décomposées en fonction de la pression d'oxygène.
Solution d'isopropylamine 10^{-2} M. Durée d'irradiation 41 h.

Nous nous bornerons, toutefois, à donner ici les courbes représentant les variations du nombre de moles d'ammoniac et d'azote apparues, et du nombre de moles d'amine décomposées en fonction du temps. Nous représentons également sur ces graphiques l'influence des pressions de néon et d'oxygène (figure XXI).

Ajoutons quelques remarques à ces graphiques :

Rappelons tout d'abord que tous les résultats rapportés ici sont corrigés éventuellement pour les modifications subies par les solutions témoins non irradiées. Cette précaution vise l'élimination de tout facteur physique ou chimique qui pourrait parasiter le processus photochimique.

Nous avons essayé de voir à quelle loi obéissait la disparition des molécules d'amine, en fonction du temps. Plusieurs facteurs interviennent ici, de sorte que l'on ne peut pas calculer d'une façon simple la relation liant le temps et la con-

centration. En effet, nous avons vu que le facteur qui régit la décomposition est le nombre de moles non ionisées. Or ce nombre varie durant la réaction par suite de la disparition d'un certain nombre de moles d'amine et aussi parce que le coefficient de dissociation varie également lorsque la concentration diminue.

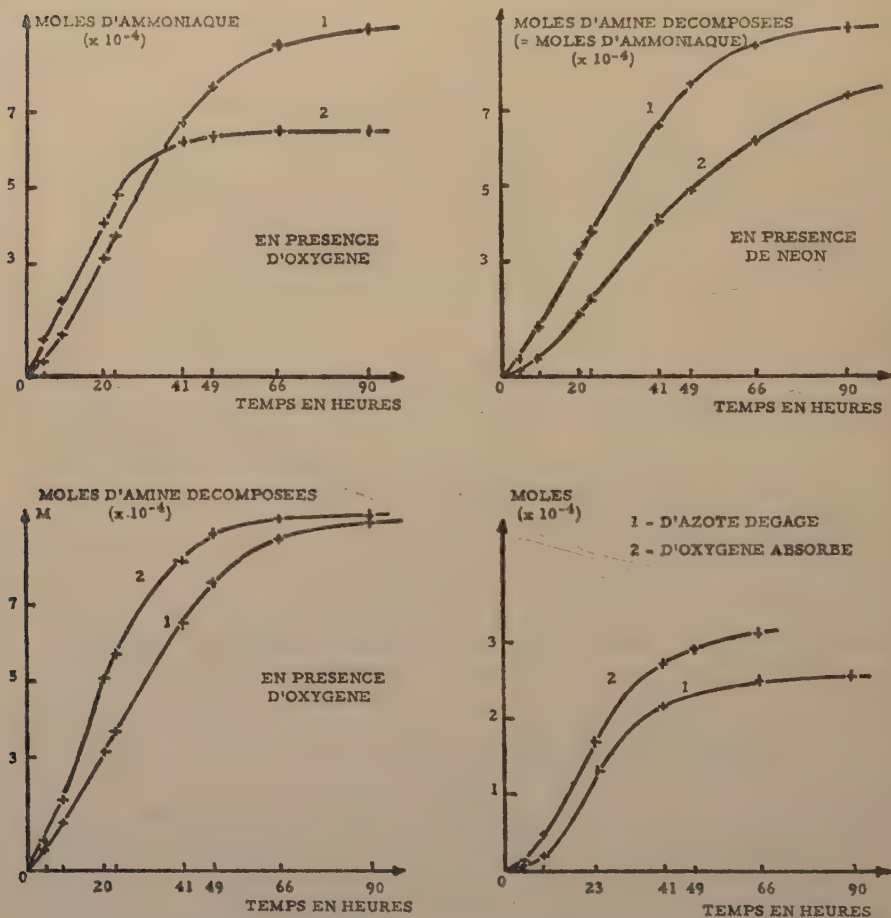


FIGURE XXI. — Importance de la réaction au cours du temps.
Solutions d'isopropylamine dans l'eau M/100.
1 - $p = 0$ 2 - $p = 740$ mm.

La loi cinétique n'est donc probablement pas simple.

Pour le cas de l'irradiation en présence d'oxygène, la loi de photoxydation est encore plus complexe car l'oxygène moléculaire dissous intervient. On note un certain retard pour

l'apparition de l'azote, retard qui provoque une cassure dans la courbe représentant la décomposition de l'amine en fonction du temps. Cette période d'induction pourrait être l'indice d'une accumulation dans la solution d'un produit intermédiaire stable et ne réagissant qu'au-delà d'une certaine concentration (97). Ce produit, nous le montrerons plus loin, pourrait être un nitrite.

Comme différence de comportement entre les photoréactions en présence d'oxygène et en atmosphère inerte, nous avons encore remarqué que la loi de variation de la décomposition en fonction de l'intensité de la source n'est plus linéaire. Nous avons trouvé dans tous les cas où l'oxygène est présent, un nombre de moles décomposées inférieur à ce que laissait prévoir la loi de proportionnalité (figure XXII).

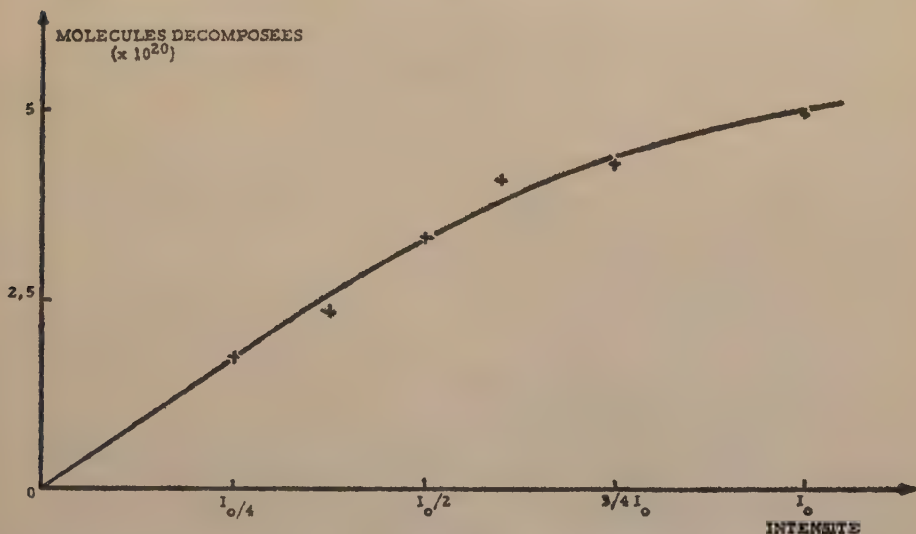


FIGURE XXII. — Nombre de molécules décomposées en fonction de l'intensité.

$$I_0 = 5,6 \cdot 10^{15} \text{ quanta/s/cm}^2.$$

Solution d'isopropylamine 10⁻² M. Durée d'irradiation 41 h.

Po₂ = 740 mm Hg.

INFLUENCE DES PRODUITS FORMÉS :

Il était intéressant de voir comment intervenaient les produits de la photolyse sur la réaction. Aussi nous avons étudié successivement : la photolyse de solutions d'isopropylamine

en présence d'ammoniaque, en présence de nitrites et de nitrates.

En présence d'ammoniaque : ces expériences ont été conduites en l'absence d'oxygène, afin d'avoir l'influence directe de l'ammoniac de la façon la plus simple. Nous avons donc soumis à photolyse des solutions d'amine en présence de quantités croissantes d'ammoniaque. Nous avons pu constater que le nombre de molécules d'amine décomposées ne varie pratiquement pas, sauf lorsque les concentrations en ammoniaque deviennent plus importantes (de l'ordre de 5 fois la concentration en amine).

En présence de nitrite : nous constatons que la décomposition de l'amine est plus importante qu'auparavant. La quantité d'ammoniaque est pratiquement inchangée. La concentration en nitrite décroît assez rapidement. Nous constatons la formation d'azote bien que nous soyons à l'abri de l'air.

En présence de nitrate : nous avons, à la fin de l'expérience, retrouvé le nitrate à sa concentration presque intégrale. Signalons toutefois que la quantité d'amine décomposée est sensiblement la même, la quantité d'ammoniaque est un peu augmentée ; nous avons noté l'apparition d'une petite quantité d'azote.

Deux remarques sont à faire en ce qui concerne l'addition des deux derniers produits.

— 1. L'addition modifie nécessairement le pH des solutions irradiées et cet effet intervient peut-être sur le cours de la réaction.

— 2. Le deuxième point est très important à signaler car il est sans doute à l'origine de bien des modifications observées : les nitrites et les nitrates ont des absorptions qui sont très importantes dans un domaine de longueurs d'onde assez large, domaine qui couvre celui que nous utilisons pour la photodécomposition des amines. Il est probable donc, que la photolyse de ces produits ajoutés intervienne lors des expériences précitées.

L'introduction d'alcool isopropylique dans les solutions irradiées n'a pas apporté de modifications importantes au

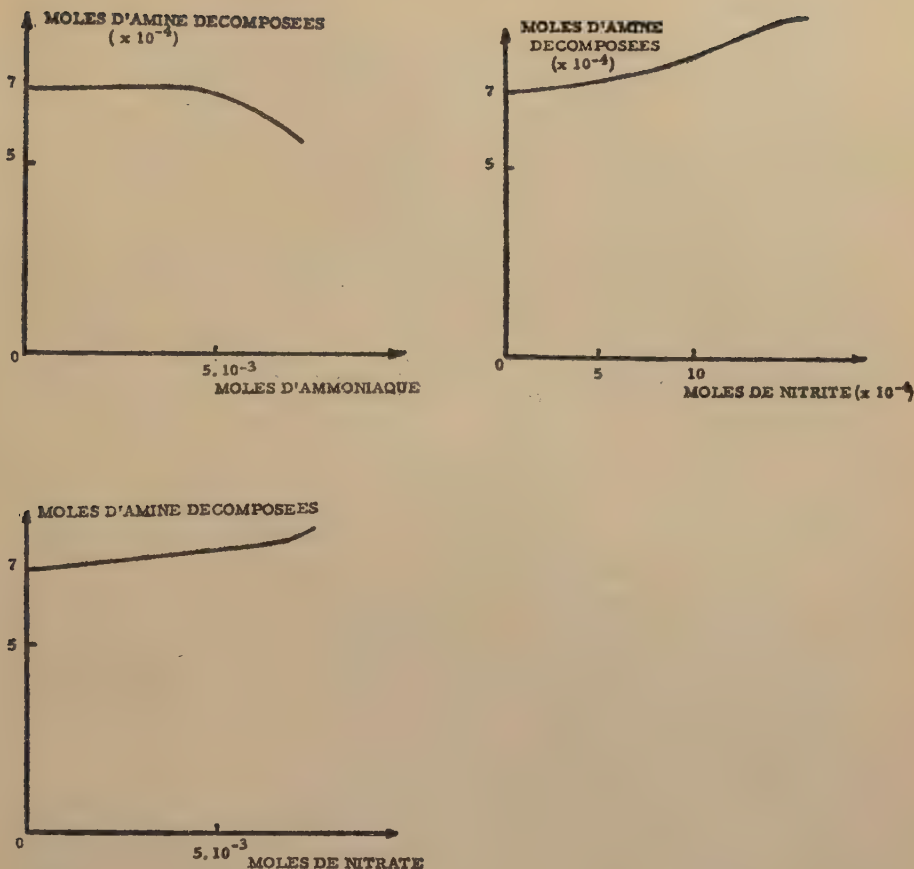


FIGURE XXIII. — Influence de la présence

- a) D'ammoniaque ;
- b) De nitrate ;
- c) De nitrite.

Solution d'isopropylamine 10^{-2} M. Durée d'irradiation 41 h
 $P_{O_2} = 220$ mm Hg.

résultat de la réaction. Nous avons constaté une légère baisse de la décomposition d'amine.

Nous devons examiner maintenant un cas important de la photolyse des amines. Ce cas correspond à l'étude faite sans aucune précaution en ce qui concerne le filtrage des radiations de longueur d'onde inférieure à 2.000 Å.

Nous avons dit précédemment que les radiations qui, rappelons-le, sont absorbées par l'eau, peuvent provoquer l'inter-

vention directe de cette eau sur le cours de la réaction. Il faut alors envisager, en plus de la photolyse du soluté qui est l'isopropylamine, la photolyse de l'eau. Cette dernière réaction donne lieu à l'éventualité de transformations chimiques secondaires supplémentaires, liée à la présence de produits de décomposition de l'eau, qui sont très actifs.

Le processus de cette action se rapproche alors davantage de celui de la radiochimie des solutions aqueuses. L'eau étant décomposée comme suit : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$; les deux particules ainsi formées, très réactives, vont attaquer les molécules de soluté et donner naissance ainsi à des produits dont l'apparition est liée, nous le voyons, à un processus très différent de celui que nous avons envisagé jusqu'ici.

Nous avons donc exposé des solutions d'isopropylamine, en présence d'oxygène, directement à la totalité des rayons ultraviolets émis par la lampe à vapeur de mercure.

Nous avons mis en évidence dans les solutions irradiées beaucoup de produits : tout d'abord, les produits trouvés au cours des expériences précédentes : ammoniacque, alcool, nitrites, nitrates, azote en quantités un peu inférieures à celles trouvées auparavant. Nous avons également mis en évidence sans toutefois les doser, de l'eau oxygénée, un dérivé nitré, qui est certainement le nitro-propane, et de l'acétone.

Notons que les concentrations de ces produits sont assez faibles, mais suffisantes toutefois pour modifier nettement l'odeur de la solution irradiée et suffisantes également pour permettre une mise en évidence colorimétrique indiscutable.

En ce qui concerne les mises en évidences colorimétriques, nous donnons ci-dessous les méthodes employées.

Eau oxygénée : à l'aide du sulfate de titane en milieu sulfurique concentré (61). On obtient une coloration jaune orangé.

Dérivé nitré : (82) (83). La réaction change selon que l'on a affaire à un dérivé primaire ou secondaire.

Dans le premier cas on obtient une coloration jaune-orangé à pH 6 par diazotation de l'acide sulfanilique.

Dans le deuxième cas, la résorcine en présence d'acide sulfurique concentré donne une coloration légèrement violette.

Acétone (63) : réaction avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine en présence de méthanol.

SOLUTIONS DANS L'HEXANE.

Nous reprenons les points essentiels de l'étude faite pour les solutions aqueuses en précisant les différences principales dues à la présence de l'hexane, solvant non polaire. Rappelons tout d'abord ce que nous avons dit plus haut : nous avons trouvé comme produits formés, de l'hydrogène et un produit non saturé qui est l'hexène. Tout dosage sur l'amine en solution nous a donné des résultats identiques : la concentration en amine est constante, il n'y a pas décomposition de l'amine.

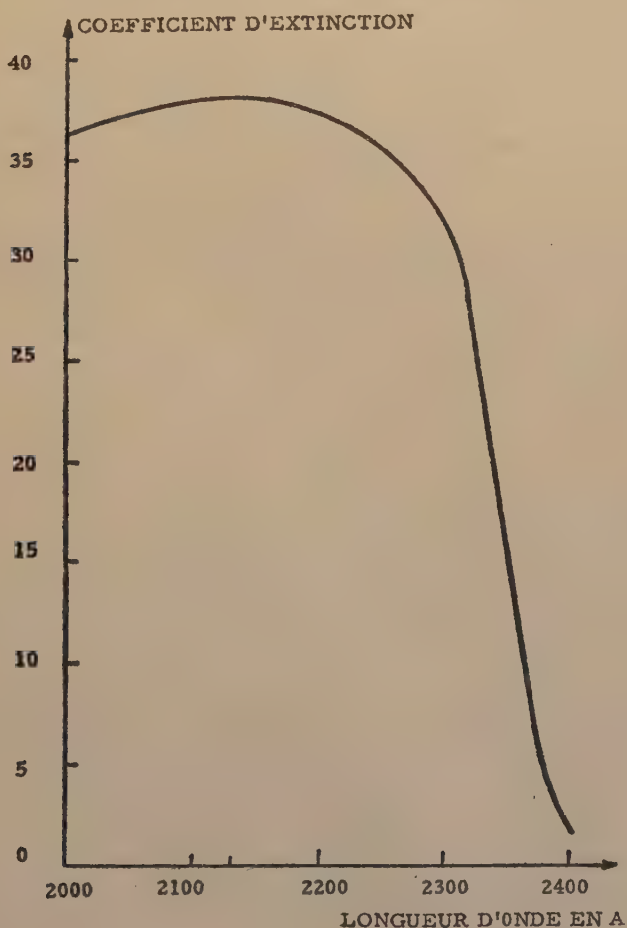


FIGURE XXIV.

a) Spectre d'absorption de l'isopropylamine en solution dans l'hexane.

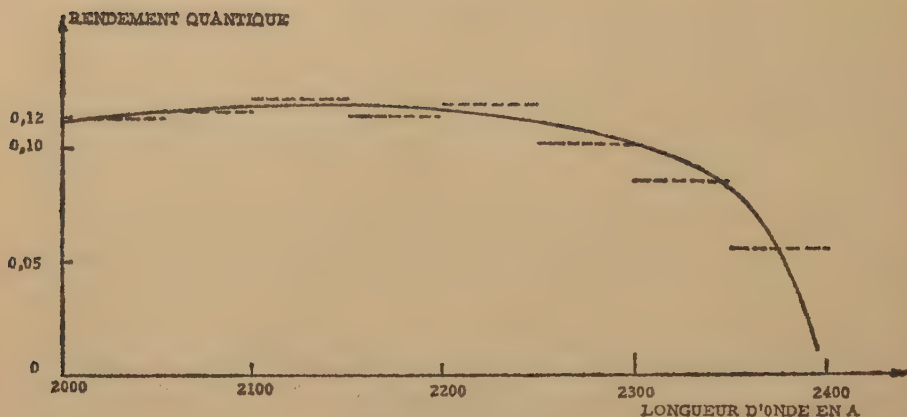


FIGURE XXIV.

b) Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde.

Les pointillés indiquent la valeur du rendement quantique pour une irradiation par une bande de longueurs d'onde de 50 Å environ. Solutions M/10 environ.

Or la concentration de cette amine intervient sur le volume d'hydrogène dégagé ; elle sert donc d'intermédiaire dans la décomposition de l'hexane. Nous avons donc décidé de prendre comme base le calcul du rendement quantique, le nombre de moles d'hydrogène apparues. Les résultats et leur interprétation possible nous confirment la validité de ce choix.

INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE.

Nous fournissons ici le spectre de l'amine dans l'hexane. Ce spectre est voisin de celui de l'isopropylamine dans l'eau. Toutefois la différence essentielle réside dans le fait que l'absorption a tendance à décroître légèrement après le maximum atteint vers 2.130 Å.

L'absorption commence ici aussi vers 2.400 Å.

L'étude du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde conduit selon la même méthode que pour les solutions aqueuses au tracé de la courbe représentée figure XXIV. Le rendement quantique est maximum pour la longueur d'onde 2.200 Å ; le maximum est assez aplati.

INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DE LA SOURCE.

Comme dans le cas des solutions aqueuses, nous trouvons

une variation linéaire du nombre de moles décomposées en fonction de l'intensité de la source.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION.

Le résultat obtenu ici est assez différent de celui observé dans l'eau. Nous constatons que le rendement quantique ne présente pas de maximum très net mais qu'il reste sensiblement constant au-dessous d'une certaine concentration.

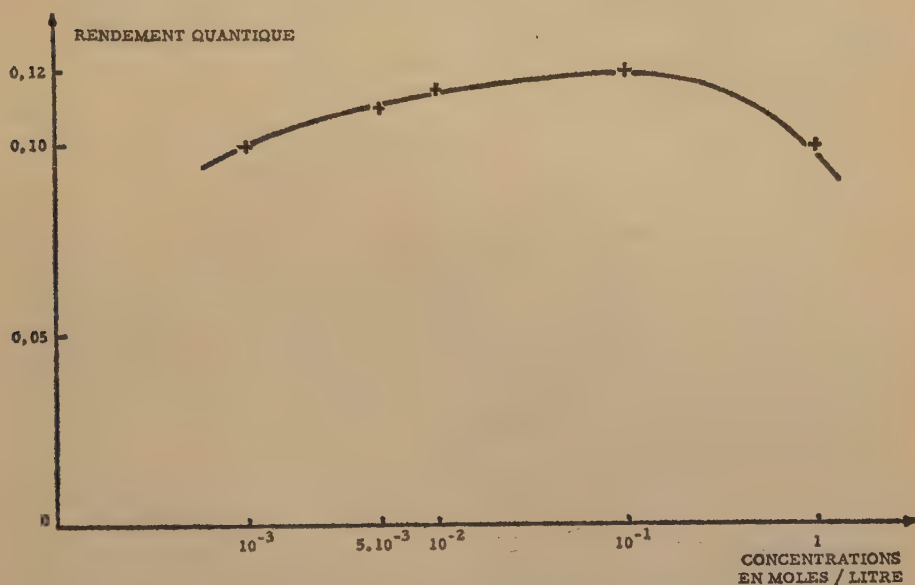


FIGURE XXV. — Influence de la concentration sur le rendement quantique. Solutions d'isopropylamine dans l'hexane. Durée d'irradiation 90 h.

Le bilan pondéral effectué comme précédemment nous a conduit à des résultats satisfaisants jusqu'aux concentrations voisines de M/2. Pour des concentrations égales ou supérieures, nous avons eu quelques résultats en défaut. Ceci est dû surtout, pensons-nous, aux difficultés de dosage exact de l'amine non saturée qui apparaît alors. L'étude conduite ici nous permet de remarquer que les quantités d'hydrogène et d'hexène sont assez voisines l'une de l'autre, la quantité d'hexène n'étant de toute façon jamais supérieure à celle d'hydrogène. Lorsque la concentration d'isopropylamine augmente, il est à noter que la quantité d'hydrogène augmente elle aussi mais plus rapidement que celle d'hexène.

Signalons enfin que pour des concentrations voisines de 2 M ou 3 M il y a apparition d'un trouble jaunâtre très léger, au bout de quelques heures d'irradiation. Le bilan pondéral de la réaction est alors en défaut. De plus, le dégagement d'hydrogène qui normalement cesse lorsque l'irradiation s'arrête, continue encore pendant une heure environ, mais plus lentement. Nous avons rapproché ce phénomène de celui qu'ont signalé Johnson et Taylor (7) pour la photolyse en phase vapeur de la méthylamine ainsi que Booth et Norrish (14) pour la photolyse de l'hexylamine. Ces auteurs ont été conduits à admettre la formation d'un polymère azoté complexe.

Nous bornerons toutefois notre étude au cas où le bilan pondéral reste satisfaisant c'est-à-dire pour les concentrations inférieures à M/2.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Nous avons fait varier la température des solutions dans les mêmes limites que pour les solutions aqueuses. Contrairement aux résultats obtenus pour ces solutions, nous avons observé un accroissement du rendement quantique en fonction de la température. Ces variations sont représentées figure XXVI.

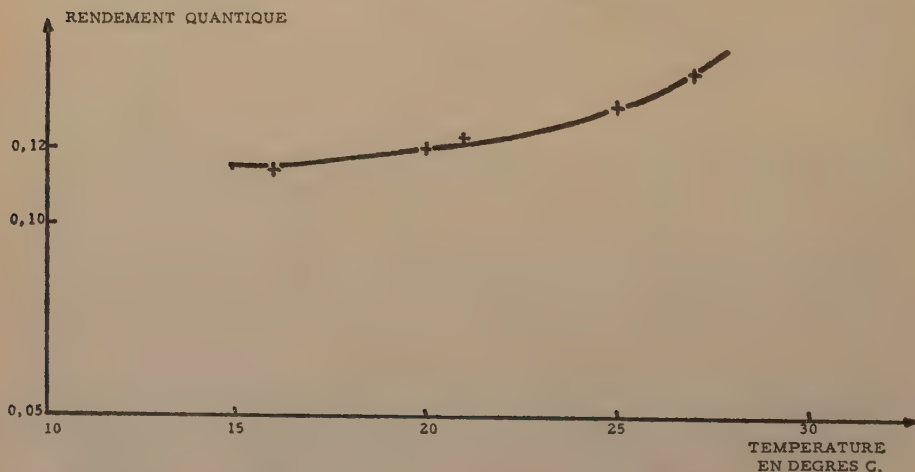


FIGURE XXVI. — Influence de la température sur le rendement quantique. Solution M/10 d'isopropylamine dans l'hexane ; durée d'irradiation 90 h.

Dans ce cas, encore, nous pouvons donner comme cause possible de cette variation les deux raisons suivantes :

— réactions secondaires favorisées par l'élévation de température ;

— coefficient de température propre à l'action photochimique pure, positif.

De toute façon les phénomènes qui ont lieu dans l'eau d'une part et dans l'hexane d'autre part ne conduisent pas aux mêmes produits terminaux. Les réactions secondaires intervenant dans les deux cas sont donc différentes. Cette raison pourrait peut-être expliquer les résultats obtenus. Il reste encore l'hypothèse de deux actions photochimiques proprement dites différentes : l'acte primaire ne serait pas le même dans les deux solvants. Nous reviendrons sur ce point lors de l'interprétation générale des résultats.

Pour les résultats que nous avons donnés jusqu'ici, les solutions étaient soit en présence de leur tension de vapeur, soit en présence de néon. Nous avons tenu compte du fait que contrairement à ce qui se passait pour les solutions aqueuses les tensions de vapeur du solvant et du soluté sont assez importantes (P_{25° hexane = 150 mm de Hg. P_{25° isopropylamine = 390 mm de Hg), De telles manipulations sont assez difficiles à effectuer ; nous les avons faites conformément à ce que nous avons dit plus haut. Celles effectuées en présence de néon sont plus classiques à réaliser.

Donnons ici un aspect cinétique de ces réactions. Nous portons sur l'un des graphiques la variation de production d'hydrogène et sur l'autre la variation de production d'hexène.

Nous faisons figurer sur ces graphiques les courbes obtenues pour différentes pressions de néon.

Deux remarques sont à faire sur l'allure des courbes obtenues :

1° la production d'hydrogène ou d'hexène possède un temps d'initiation durant lequel la formation de ces produits est faible.

2° ce temps d'initiation passé, la production est proportionnelle au temps d'irradiation.

Nous avons également, à titre d'essai seulement, provoquer la photolyse de l'isopropylamine en présence d'oxygène. Nous avons mis en évidence dans la solution de nombreux produits dont les plus importants sont l'ammoniaque, l'eau et

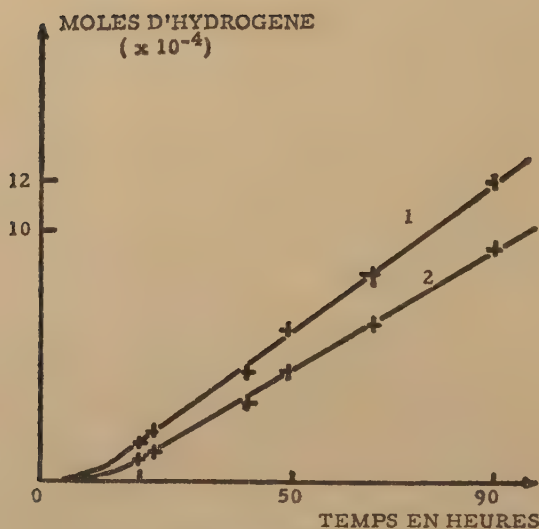


Figure XXVII. - a -

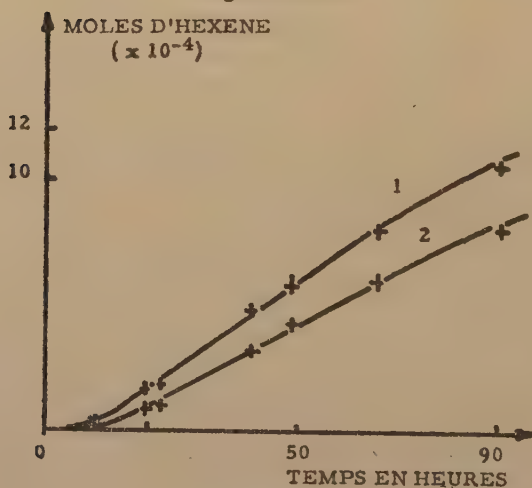


Figure XXVII. - b -

FIGURE XXVII.

a) Production d'hydrogène au cours du temps.

Solution d'isopropylamine 10^{-1} M.

$\theta = 20^{\circ}\text{C.}$

1 - p néon = 0

2 - p néon = 740 mm Hg.

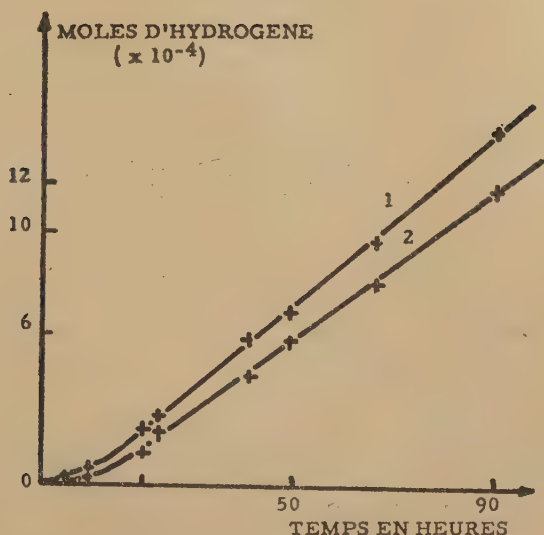
b) Production d'hexène au cours du temps.

Solution d'isopropylamine 10^{-1} M.

$\theta = 20^{\circ}\text{C.}$

1 - p néon = 0

2 - p néon = 740 mm Hg.



c) Production d'hydrogène au cours du temps.

Solution d'isopropylamine 10^{-1} M.

P néon = 0.

1 - $\theta = 27^{\circ}\text{C}$.

2 - $\theta = 20^{\circ}\text{C}$.

un aldéhyde, en plus de l'hydrogène et de l'hexène. Toutefois ces deux derniers corps ont des concentrations notablement diminuées par rapport à ce qu'elles étaient en l'absence d'oxygène.

INFLUENCE DES PRODUITS FORMÉS.

Nous avons refait les expériences précédentes en introduisant comme atmosphère de l'hydrogène à la place du néon. Des résultats identiques à ceux trouvés auparavant ont été obtenus.

La même remarque est à faire en ce qui concerne l'hexène jusqu'à des concentrations un peu inférieures à celles de l'amine.

Nous voyons au terme de l'étude des solutions d'isopropylamine dans l'eau d'une part, dans l'hexane d'autre part, que les résultats obtenus dans les deux cas sont très différents et indiquent un comportement variable de cette amine selon la nature du solvant. Afin d'éliminer cette influence du solvant, l'étude de la photolyse en phase gazeuse représente déjà une

amélioration. Un pas supplémentaire dans cette direction est réalisé par l'étude en solvant rigide : la molécule d'amine au sein du solide ainsi réalisée, est isolée et réagit aux rayons ultraviolets absolument comme si elle était seule.

C'est dans le but de cette étude que nous avons fait les expériences dont nous fournissons ici les résultats.

SOLUTIONS RIGIDES.

Nous nous sommes borné à fournir les spectres obtenus dans les conditions indiquées ci-contre.

Bien que la spectrophotométrie soit insuffisante à elle seule, elle nous apporte cependant certains renseignements.

Nous fournissons les spectres obtenus dans les conditions décrites plus haut. Le tracé de ces spectres appelle plusieurs remarques :

1° Il y a augmentation sensible du coefficient d'extinction moléculaire des solutions lorsqu'on les rigidifie, en passant de 25°C à 77°K.

2° Une irradiation de 40 minutes fait surgir une bande d'absorption centrée sur 3.400 Å.

3° Lorsque les solutions reprennent leur fluidité initiale, la bande centrée sur 3.400 Å disparaît et le spectre recouvre son aspect initial.

Ces critères de réversibilité constituent selon Jablonsky (62) et Lewis (57), la preuve de l'existence d'une espèce moléculaire intermédiaire.

Nous verrons quelles informations nous pouvons tirer de ces spectres au cours des essais d'interprétation que nous ferons plus loin.

Solutions d'autres amines

L'étude que nous avons faite sur l'isopropylamine a été reprise pour les autres amines aliphatiques primaires. Les expériences ont porté sur les solutions, dans les limites de solubilité respectives des amines considérées.

Nous avons étudié dans chaque cas, après avoir tracé le spectre d'absorption ultraviolette,

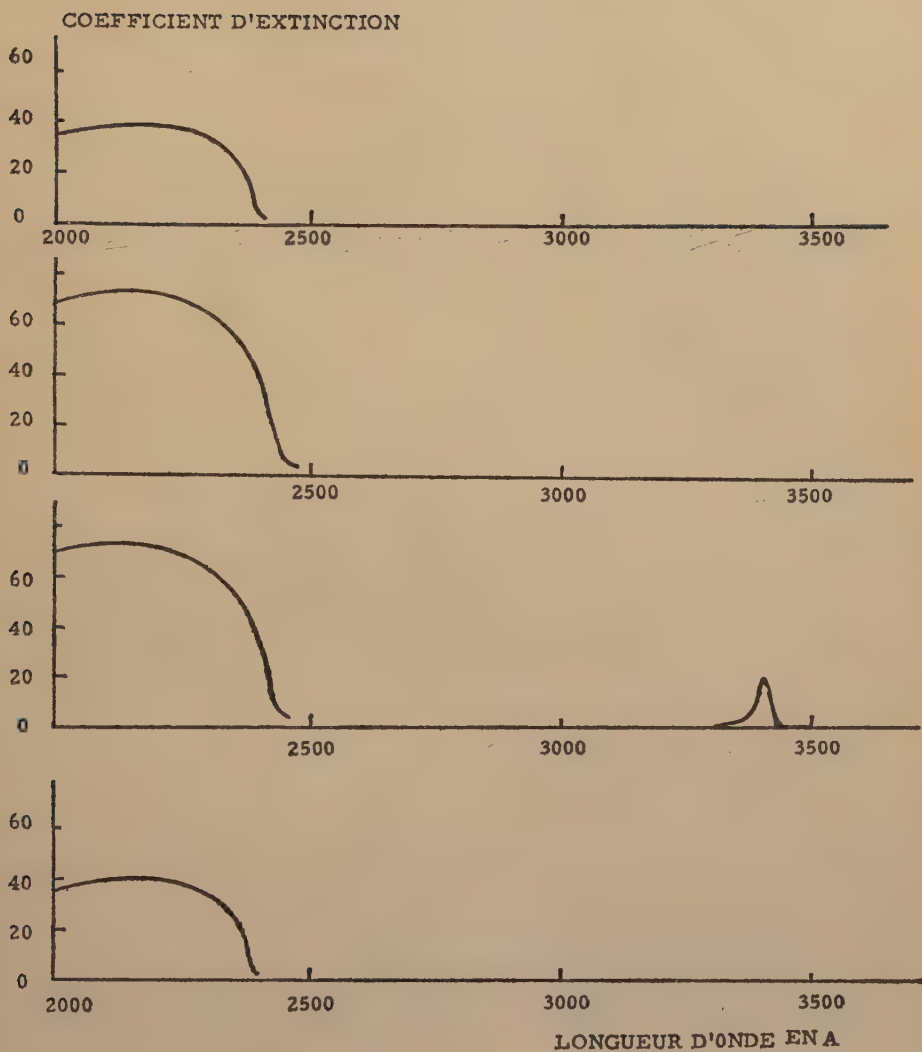


FIGURE XXVIII. — Spectre d'absorption des solutions d'isopropylamine dans le mélange méthyl-3 pentane/isopentane.

- A - Solution à 25°C.
- B - Solution solide à 77° K. avant irradiation.
- C - Solution solide à 77° K. après irradiation
- D - Solution à 25°C après irradiation, ou après fusion de la solution solide irradiée.

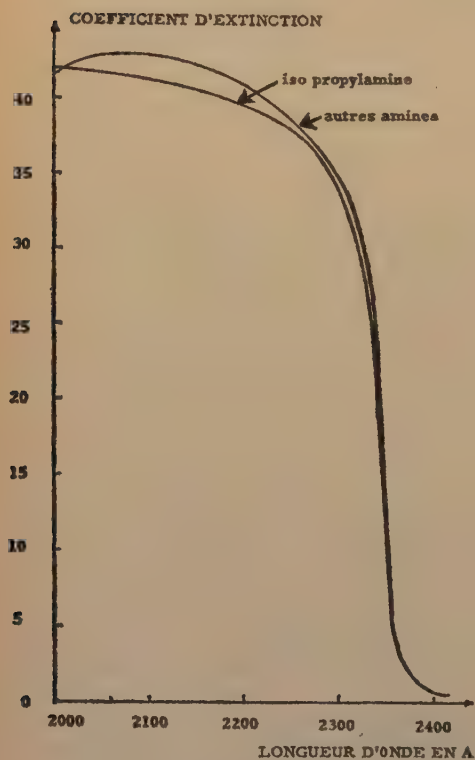
l'influence de la longueur d'onde,

- » » de la concentration,
- » » du pH,
- » » de la présence d'oxygène.

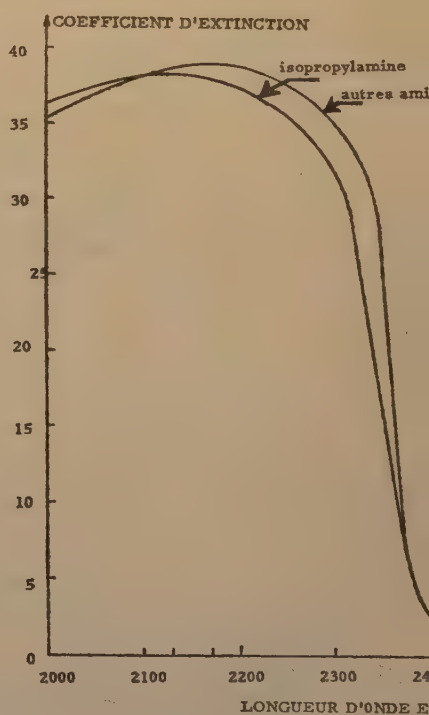
Pour deux cas seulement — et ceci ne restreint pas la généralité de l'étude, étant donné la similitude des résultats — nous avons étudié l'influence de la température et des produits formés au cours de la réaction photochimique.

Toutes les expériences sont, comme précédemment, suivies d'un bilan pondéral.

Tous les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux et courbes constituant la figure XXIX.



dans l'eau



dans l'hexane

FIGURE XXIX. — a).

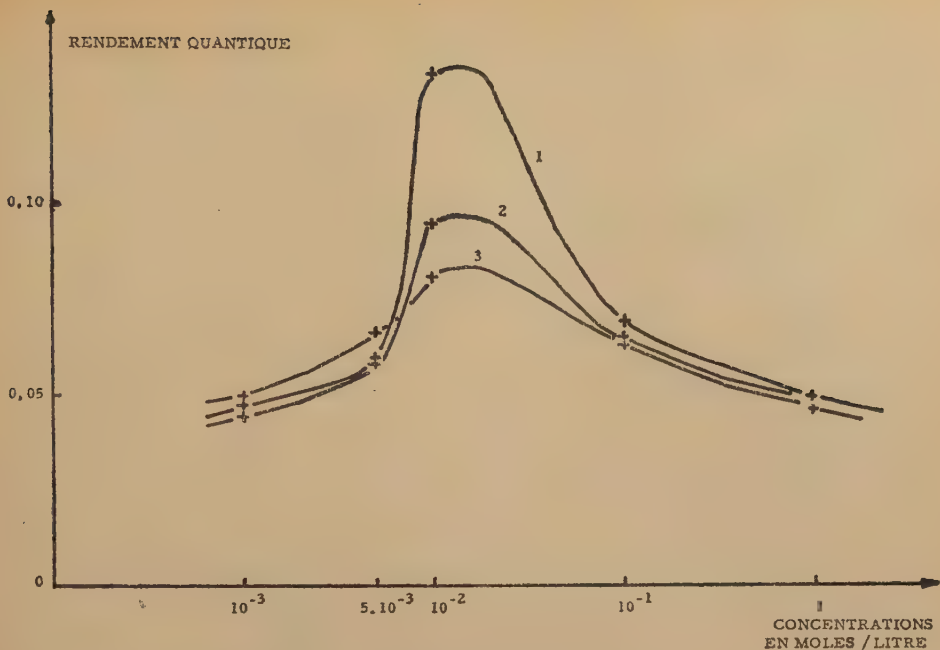


FIGURE XXIX. — b).

Comportement des amines du type iso en fonction de la concentration.
Durée d'irradiation 90 h.

- 1° Isopropylamine.
- 2° Isobutylamine.
- 3° Isoamylamine.

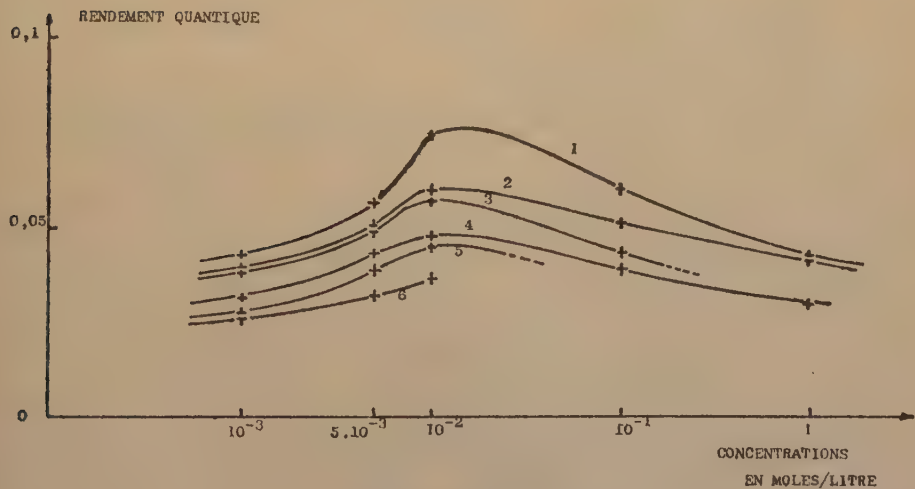


FIGURE XXIX. — c).

Comportement des amines à chaîne droite en fonction de la concentration
Durée d'irradiation 90 h.

- 1° N-butylamine.
- 2° N-propylamine.
- 3° N-hexylamine.
- 4° N-amylamine.
- 5° N-octylamine.
- 6° N-heptylamine.

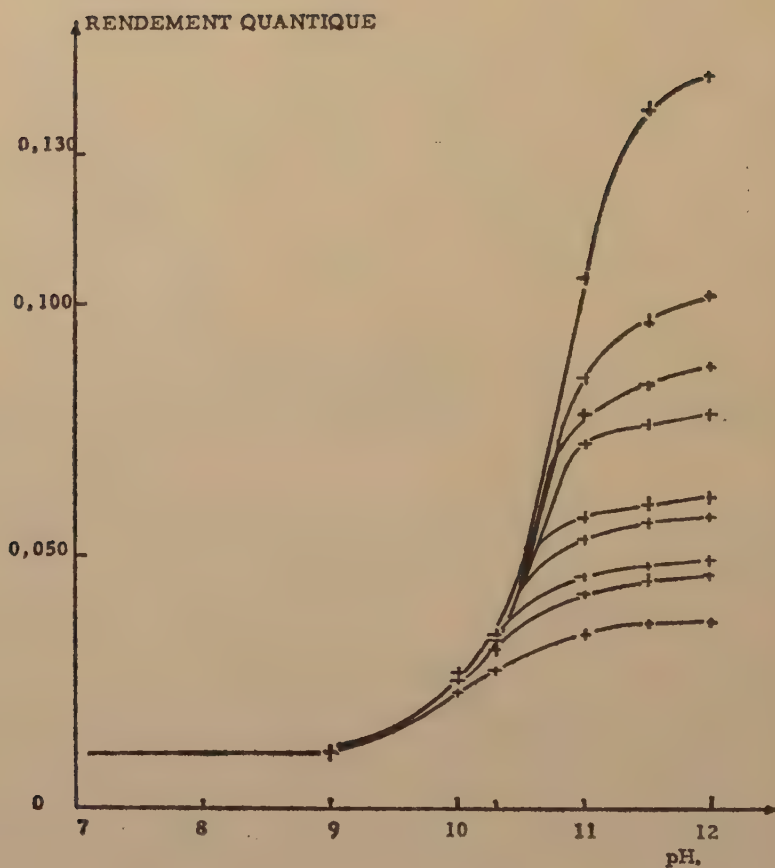


FIGURE XXIX. — d).

Influence du pH sur le rendement quantique. Solutions aqueuses M/100.

Valeurs obtenues, par ordre décroissant, pour :

- 1 - Isopropylamine
- 2 - Isobutylamine
- 3 - Isoamylamine
- 4 - n-Butylamine
- 5 - n-Propylamine
- 6 - n-Hexylamine
- 7 - n-Amylamine
- 8 - n-Octylamine
- 9 - n-Heptylamine

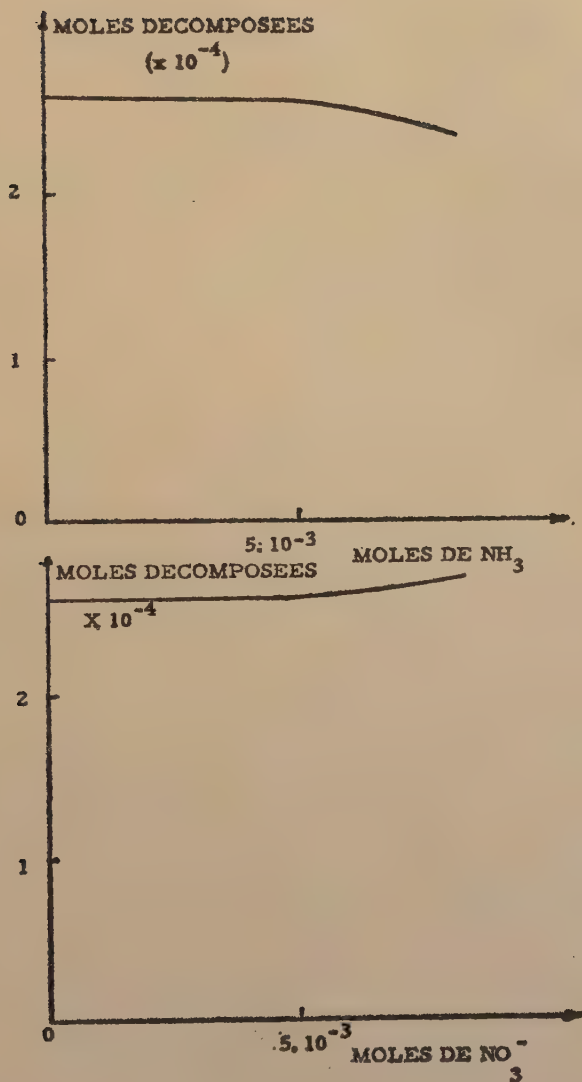


FIGURE XXIX. — e) Isoamylamine. Solutions aqueuses M/100.
 Durée d'irradiation 41 h. $p_{\text{O}_2} = 220$ mm Hg.

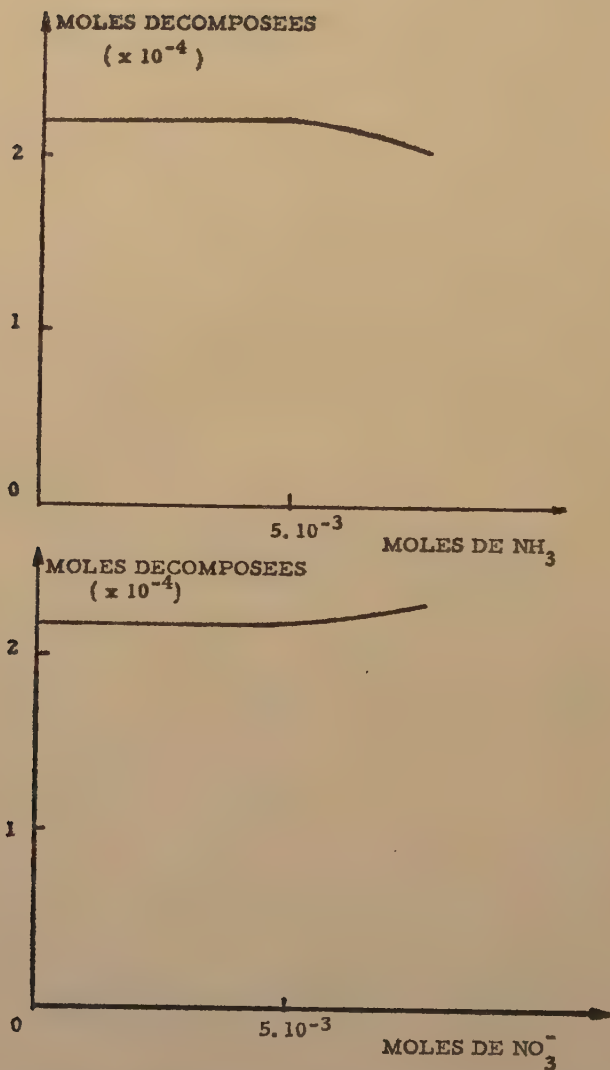
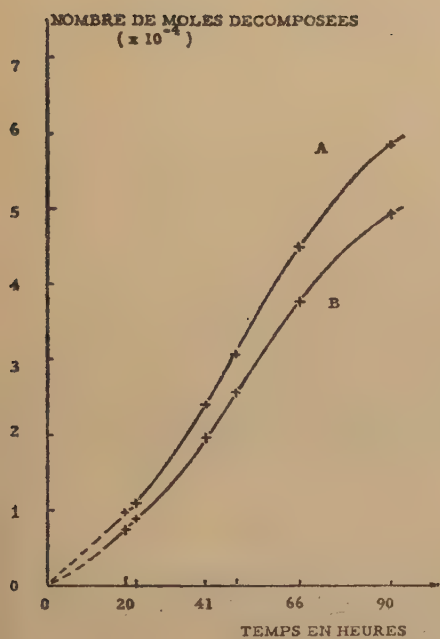
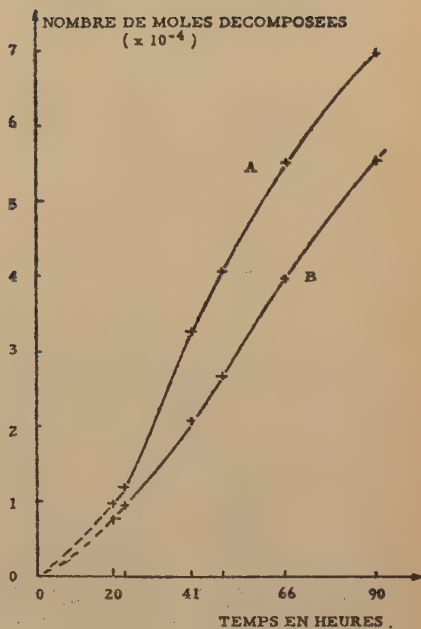


FIGURE XXIX. — f) N-Butylamine. Solutions aqueuses M/100.
Durée d'irradiation 41 h. $pO_2 = 220$ mm Hg.



a)



b)

FIGURE XXIX. — g) Influence de la pression d'oxygène :

A - Pression d' O_2 = 740 mm de Hg.

B - Pression d' O_2 = 0.

a) N-butylamine.

b) Isoamylamine.

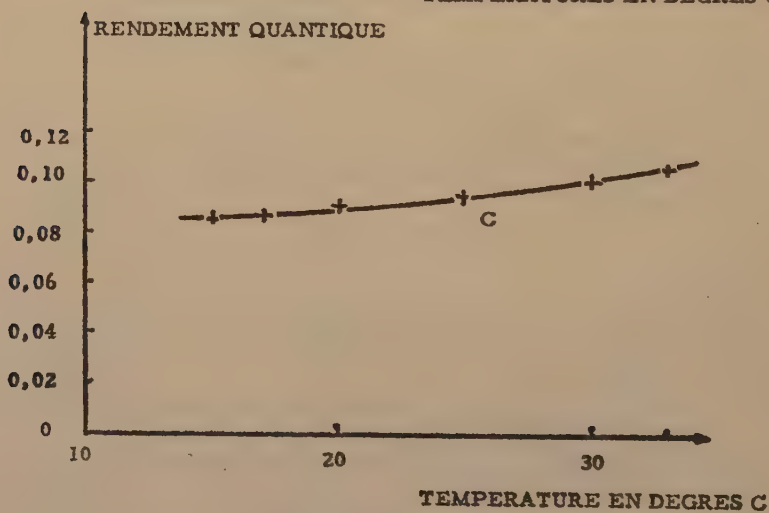
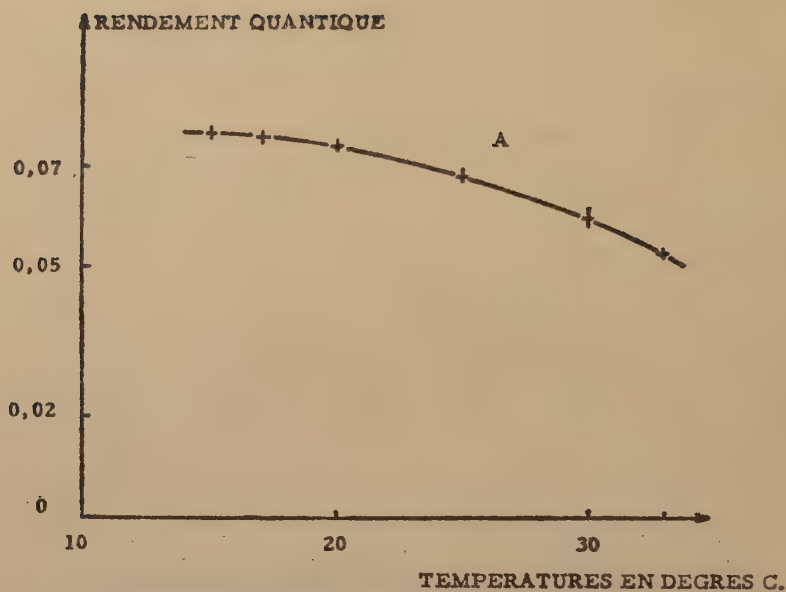


FIGURE XXIX. — h).

A - N-butylamine en solution dans l'eau.

C - N-Butylamine en solution dans l'hexane.

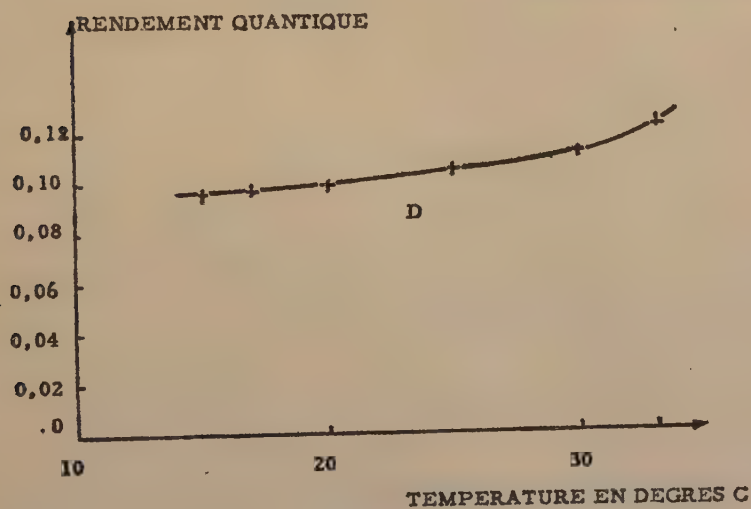
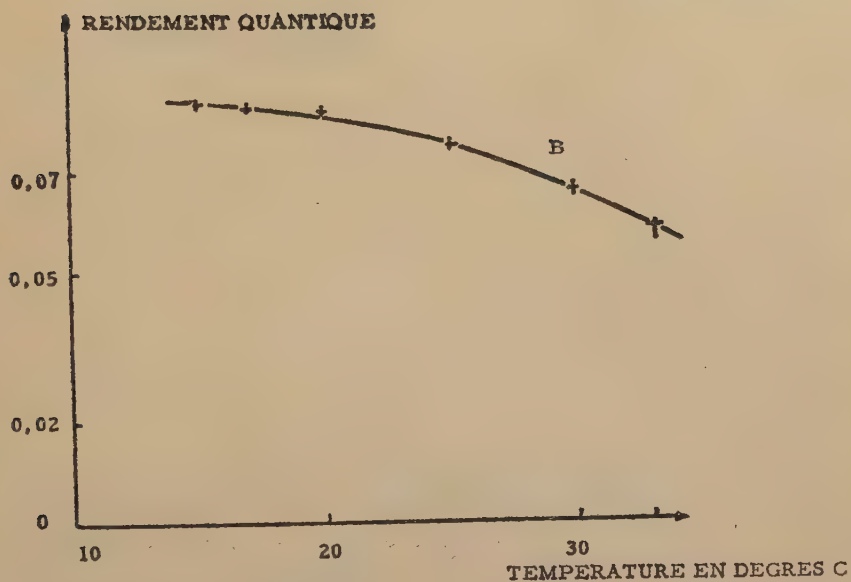


FIGURE XXIX. — h)

B - Isoamylamine dans l'eau.

D - Isoamylamine dans l'hexane.

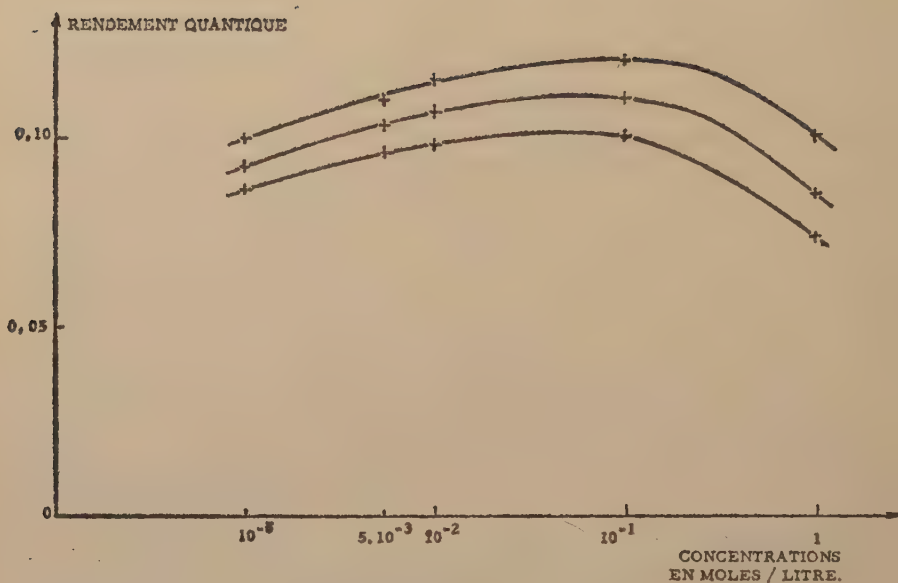


FIGURE XXIX. — i).

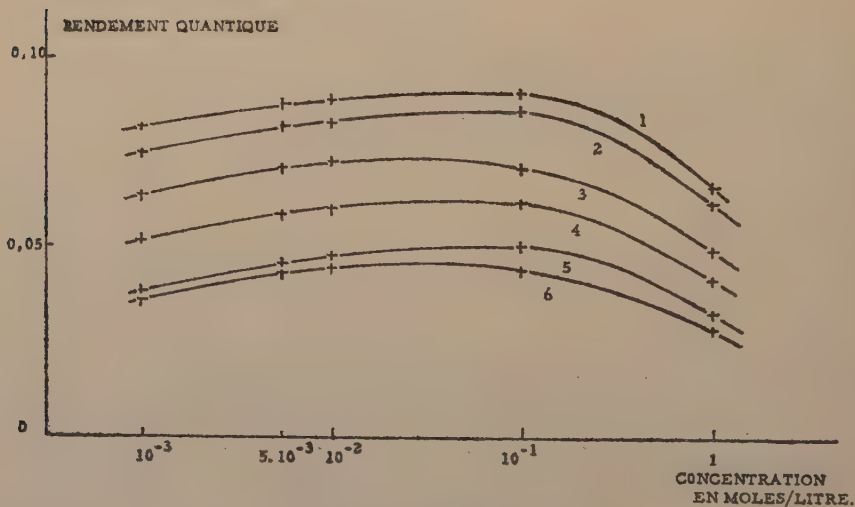


FIGURE XXIX. — j)

Influence de la concentration sur le rendement quantique.
Solutions dans l'hexane ; durée d'irradiation 90 h.

1° N-butylamine.

4° N-amylamine.

2° N-propylamine.

5° N-octylamine.

3° N-héxylamine.

6° N-heptylamine.

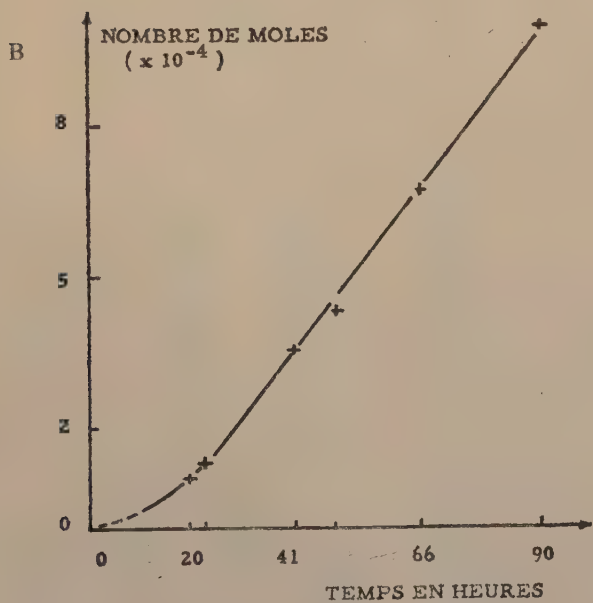
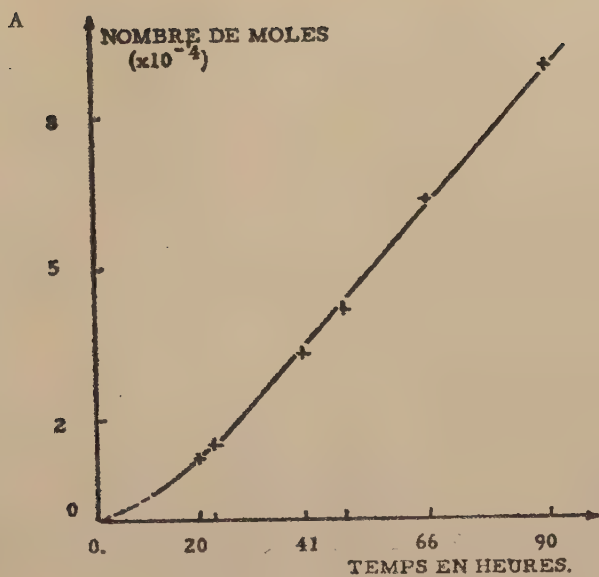


FIGURE XXIX. — k)

Nombre de moles d'hydrogène obtenues à partir de solutions dans l'hexane.

A - N-Butylamine.

B - N-Amylamine.

SOLUTIONS DANS L'HEXANE

Influence de la Concentration : Valeur du Rendement quantique.

Amine	10 ⁻³ M	5.10 ⁻³ M	10 ⁻² M	10 ⁻¹ M	M
isopropyl-	0,100	0,110	0,115	0,120	0,100
n-propyl-	0,075	0,081	0,083	0,085	0,061
isobutyl-	0,092	0,103	0,107	0,110	0,085
n-butyl-	0,082	0,088	0,089	0,090	0,066
isoamyl-	0,086	0,096	0,098	0,100	0,074
n-amyl-	0,052	0,059	0,060	0,061	0,042
n-hexyl-	0,064	0,069	0,070	0,072	0,049
n-heptyl-	0,036	0,043	0,044	0,045	0,029
n-octyl-	0,039	0,046	0,048	0,050	0,033

Solutions M/10. Durée d'irradiation 90 h. Température = 20°C.

Influence de la température : Valeur du Rendement quantique.

	15°	17°	20°	25°	30°	33°
n-butylamine ...	0,084	0,086	0,090	0,093	0,100	0,103
isoamylamine ..	0,096	0,098	0,100	0,105	0,112	0,117

Solutions M/10. Durée d'irradiation 90 h.

Production d'hydrogène au cours du temps : Nombre de moles d'H₂ (x 10⁻⁴).

	20 h.	23 h.	41 h.	49 h.	66 h.	90 h.
n-butylamine ...	1,2	1,5	3,4	4,2	6,4	9,0
isoamylamine ..	1,0	1,3	3,5	4,3	6,7	10,0

Solutions M/10. Température = 20°C.

SOLUTIONS AQUEUSES.

Influence de la Concentration : Valeur du Rendement quantique.

Amine	10 ⁻³ M	5.10 ⁻³ M	10 ⁻² M	10 ⁻¹ M	M
isopropyl-	0,049	0,060	0,136	0,070	0,052
n-propyl-	0,039	0,049	0,059	0,050	0,041
isobutyl-	0,046	0,058	0,096	0,065	0,050
n-butyl-	0,042	0,056	0,074	0,059	0,042
isoamyl-	0,050	0,066	0,081	0,064	0,048
n-amyl-	0,031	0,042	0,047	0,038	0,030
n-hexyl-	0,038	0,048	0,056	0,042	—
n-heptyl-	0,025	0,032	0,037	—	—
n-octyl-	0,027	0,038	0,045	—	—

Durée d'irradiation 90 h. Température = 20°C.

Influence du pH : Valeur du Rendement quantique.

Amine	12	11,5	11	10,3	10	9
isopropyl-	0,145	0,136	0,105	0,033	0,027	0,010
n-propyl-	0,062	0,060	0,058	0,034	0,025	0,010
isobutyl-	0,101	0,096	0,085	0,034	0,025	0,010
n-butyl-	0,078	0,075	0,071	0,034	0,025	0,010
isoamyl-	0,087	0,084	0,078	0,034	0,025	0,010
n-amyl-	0,050	0,048	0,045	0,034	0,025	0,010
n-hexyl-	0,058	0,056	0,053	0,034	0,025	0,010
n-heptyl-	0,037	0,036	0,034	0,027	0,023	0,010
n-octyl-	0,046	0,045	0,043	0,032	0,024	0,010

Solutions M/100. Durée d'irradiation 90 h. Température = 20°C.

Influence de la température : Valeur du Rendement quantique.

	15°	17°	20°	25°	30°	33°
n-butylamine ...	0,077	0,076	0,074	0,069	0,060	0,053
isoamylamine ..	0,084	0,083	0,082	0,076	0,068	0,062

Solutions M/100. Durée d'irradiation 90 h.

Influence de la concentration en ammoniacque : Nombre de moles d'amine décomposées ($\times 10^{-4}$).

	10 ⁻³	2.10 ⁻³	3.10 ⁻³	5.10 ⁻³	7.10 ⁻³	M. de NH ₃
n-butylamine	2,2	2,2	2,2	2,2	2,1	
isoamylamine	2,6	2,6	2,6	2,5	2,45	

Solutions M/100. Durée d'irradiation 41 h. Po₂ = 220 mm Hg. Température = 20°C.

Influence de la concentration en Nitrate : Nombre de moles d'amine décomposées ($\times 10^{-4}$).

	10 ⁻³	2.10 ⁻³	3.10 ⁻³	5.10 ⁻³	7.10 ⁻³	M. de NO ₃ ⁻
n-butylamine	2,2	2,2	2,2	2,2	2,3	
isoamylamine	2,6	2,6	2,6	2,6	2,67	

Solutions M/100. Durée d'irradiation 41 h. Po₂ = 220 mm Hg. Température = 20°C.

Décomposition au cours du temps : Nombre de moles d'amine décomposées ($\times 10^{-4}$).

	20 h	23 h	41 h	49 h	66 h	90 h	
n-butylamine	0,75	0,78	1,9	2,6	3,75	5,1	Po ₂ = 0
	1,0	1,1	2,4	3,1	4,5	5,9	Po ₂ = 740 mm.
isoamylamine	0,75	0,95	2,1	2,7	3,95	5,6	Po ₂ = 0
	0,90	1,2	3,2	4,0	5,5	7,0	Po ₂ = 740 mm.

Température = 20°C.

Quelques remarques sont à faire :

— Les maximums d'absorption des solutions aqueuses sont toujours déplacés vers les longueurs d'onde plus grandes lorsqu'on passe en solution dans l'hexane (100 à 150 Å).

— Le rendement quantique a toujours, quelles que soient les amines envisagées, un maximum situé aux environs de 2.300 Å.

— Le maximum d'efficacité des rayons ultraviolets en fonction de la concentration, varie lorsque le nombre d'atomes de carbone de l'amine augmente. Ce maximum a tendance à s'élargir vers les concentrations plus faibles. De plus pour les solutions aqueuses, la réaction est davantage marquée dans la région des pH très alcalins.

Nous pouvons donc conclure que, comme dans le cas de l'isopropylamine, l'espèce qui intéresse l'action photochimique est la molécule non dissociée.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées en ce qui concerne l'action de l'oxygène et des produits formés au cours de la photolyse.

L'influence de la température est également analogue à ce que nous avons observé pour les solutions d'isopropylamine : les coefficients de température sont faibles et sont de signe contraire suivant que l'on a affaire à des solutions dans l'eau ou dans l'hexane.

En ce qui concerne la comparaison des amines entre elles, nous avons trouvé quatre résultats à noter :

— 1. D'une façon générale, l'importance de la photoréaction diminue lorsque la chaîne hydrocarbonée s'allonge.

— 2. Les composés à chaîne droite sont à classer en deux catégories : ceux à nombre pair d'atomes de carbone et ceux à nombre impair. Ces derniers ont tendance à réagir moins facilement que les termes à nombre pair.

— 3. Les composés possédant un groupement méthyle sur le deuxième atome de carbone (composés iso) ont une faculté de réaction beaucoup plus importante que les termes à chaîne droite.

— 4. L'isopropylamine occupe une position particulière parmi les composés iso. Sa réactivité est encore plus marquée que chez les autres amines de ce type.

La figure XXX résume ces considérations.

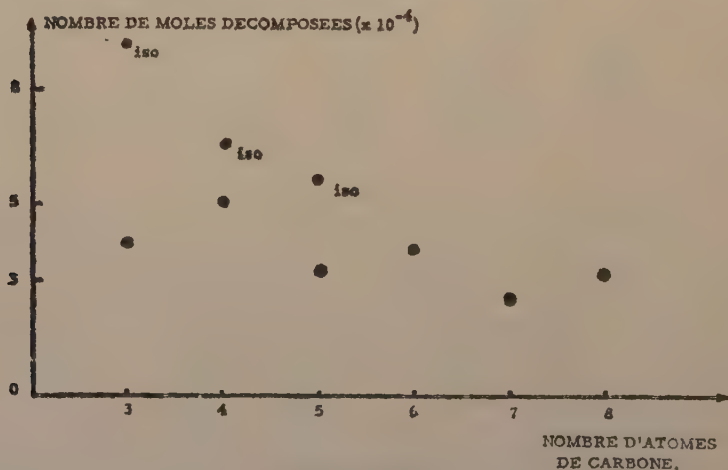


FIGURE XXX.

Comportement comparé des amines étudiées lors de la photolyse.
Solutions aqueuses M/100. Durée d'irradiation 90 h.

Enfin, en phase rigide, le spectre d'absorption indique toujours la présence, après irradiation, d'une bande nouvelle aux alentours de 3.400 Å. Son intensité diminue au fur et à mesure de l'allongement de la chaîne, pour une concentration donnée et pour un temps d'irradiation donné. Dans tous les cas cette bande d'absorption disparaît lorsque la solution recouvre sa fluidité.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

Les résultats obtenus ne représentent évidemment qu'une partie de l'étude qu'il faudrait entreprendre afin de pouvoir donner une conclusion plus complète que celle que nous fournissons. Toutefois, nous pensons que notre travail apporte une contribution intéressante à l'étude photochimique des amines.

Le premier fait qui ressort de notre travail est le comportement différent des amines suivant la nature du solvant. Cette différence de comportement est mise en évidence par la différence de nature des produits obtenus. La reproductibilité des résultats au cours de notre étude nous permet de considérer cette propriété comme valable pour l'ensemble de la fonction amine primaire aliphatique.

La question qui se pose est de savoir si cette différence est due à une action différente des rayons ultraviolets lors du phénomène primaire ou au contraire se situe au niveau des réactions secondaires. Nous allons voir que nos essais d'interprétation des résultats font ressortir deux hypothèses possibles de mécanisme lors de l'action primaire des rayons ultraviolets, suivant le solvant utilisé.

Avant d'envisager ces hypothèses, il faut tout d'abord éclaircir et discuter les résultats obtenus.

Il apparaît que l'action photochimique intéresse uniquement les molécules et non les ions. Dans l'hexane, solvant non polaire, les molécules d'amine sont à l'état simple. Dans l'eau, nous avons montré à l'aide de l'étude de l'influence de la concentration et du pH que seule la concentration en molécules non ionisées intervient. Ce phénomène se retrouve dans l'étude des solutions aqueuses d'ammoniaque (64) et nous avons vu que nous pouvons l'expliquer par une stabilisation plus importante pour l'ion que pour la molécule, par les molécules d'eau de solvation (65).

Nous devons également souligner que toute notre étude a été réalisée dans certaines limites de concentrations. Au-delà de la molécularité, les solutions ne réagissent plus de la même façon et il est probable que, dans ces conditions, les molécules de soluté interfèrent entre elles, de sorte que l'emploi de solutions plus concentrées détruit l'individualité de la molécule. On se retrouve alors dans les conditions d'étude des milieux condensés.

Dans la région spectrale de longueurs d'onde inférieures à 2.400 Å, on peut penser que l'absorption des solutions d'amines correspond à des transitions électroniques affectant le groupement auxochrome NH_2 porté par ces molécules.

Toutefois, les résultats obtenus lors de l'irradiation des solutions d'amines par ces mêmes radiations, semblent indiquer la formation d'une nouvelle espèce chimique. Cette nouvelle espèce chimique possédant une durée de vie très courte à température ordinaire, sa concentration reste toujours très faible, de sorte qu'il n'est pas possible de la mettre en évidence même par spectroscopie. Par contre, à basse température, au sein d'un solvant rigide, cette espèce nouvelle serait stabilisée, aurait une durée de vie plus élevée et de ce fait sa concentration serait suffisante pour provoquer une absorption à 3.400 Å.

Nous pensons que cette espèce ainsi obtenue est de nature radicalaire. Notre hypothèse est en accord avec ce que l'on sait actuellement sur le comportement des radicaux libres (90).

A température ordinaire, la décomposition pourrait avoir lieu comme suit :



La réaction inverse s'effectuant à une vitesse égale à la vitesse de décomposition.

A température de l'azote liquide, la même décomposition intervient, mais la réaction inverse possède une vitesse bien inférieure à celle de formation des 2 particules $\text{A}^\bullet$ et $\text{B}^\bullet$.

Cette hypothèse d'un état intermédiaire radicalaire correspond à une possibilité réelle. Toutefois, nous pourrions envisager également l'hypothèse de réactions polaires, c'est-à-dire ioniques. Ceci semble peu probable. En effet, la plupart des réactions photochimiques ne sont pas polaires et souvent font

intervenir des intermédiaires qui sont des radicaux libres. Mais l'initiation d'une réaction par la lumière n'est pas une indication infaillible d'un mécanisme radicalaire ; c'est le cas de la photoionisation de certains triaryl-éthanenitriles étudiée par LEWIS, MAGEL et LIPKIN (66).

En dépit de telles exceptions, les réactions ioniques initiées par la lumière sont rares. La raison est à chercher probablement dans l'importance prise par le solvant dans l'ionisation. Une réaction ordinaire produit des ions solvatés plutôt que des ions libres, et son énergie libre est très abaissée par la solvation des ions. C'est cette énergie de solvation qui, en général, rend les réactions ioniques compétitives des réactions radicalaires.

Dans une réaction ionique, pour laquelle l'énergie nécessaire est fournie directement par un photon, les molécules de solvant doivent être à l'avance aux positions qu'elles doivent occuper sur les ions solvatés. Ceci est très improbable.

La raison de la nécessité de la préorientation des molécules de solvant représente un cas particulier du principe de Frank et Condon : le stade excité de la molécule produite initialement par l'absorption de la radiation, a même géométrie que la molécule à l'état fondamental. Ce figement de la géométrie durant le processus d'excitation comprend celui des molécules de solvant également. A moins que la molécule puisse emmagasiner l'énergie d'excitation suffisamment longtemps pour que les molécules de solvant se réarrangent dans leur position facilitant l'ionisation, aucune ionisation n'a lieu (67).

Pour réaliser ceci il faudrait des photons plus énergétiques capables de produire des ions non solvatés. Nous ne pensons pas avoir de tels phénomènes car les ions « chauds » ainsi obtenus seraient très instables et donneraient des réactions très vives.

Nous sommes ainsi conduit à admettre un mécanisme radicalaire pour la décomposition des amines. Cette hypothèse se trouve un peu renforcée du fait que les mécanismes proposés pour la photolyse en phase vapeur sont radicalaires ; il en est de même pour des produits voisins, les amides en solution.

Nous allons donc, en nous inspirant des interprétations données par différents auteurs ayant travaillé sur des problè-

mes voisins, et en utilisant nos résultats, proposer un mécanisme qui nous paraît possible.

A) SOLUTIONS DANS L'HEXANE :

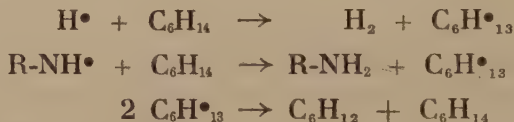
Les principaux résultats que nous avons trouvés au cours des expériences sur les solutions dans l'hexane sont rappelons-le :

- 1° Dégagement d'hydrogène seulement ;
- 2° Pour les limites de concentration indiquées, obtention de quantités équivalentes d'hydrogène et d'hexène ;
- 3° Jamais la quantité d'hexène ne dépasse celle d'hydrogène.

Ils semblent concorder si nous faisons l'hypothèse que le processus photochimique primaire est le suivant :



Puis lors de la phase « obscure », c'est-à-dire qui intervient sans le secours de la lumière, le processus qui suit pourrait avoir lieu :



Cette hypothèse semble assez logique, car le sort des deux radicaux $\text{H}^\bullet$ et $\text{R-NH}^\bullet$ est de rencontrer de suite des molécules de solvant. Il auront donc tendance à réagir avec ces molécules, c'est-à-dire à s'hydrogéner aux dépens du solvant hydrocarboné. Cette réaction est identique à ce qui se passe dans le cas de l'ammoniac en solution dans l'hexane : Farkas (68) a montré que le seul produit dégagé était de l'hydrogène ; il concluait à une photodécomposition de l'hexane, sensibilisée par l'ammoniac. Depuis, Bamford et Norrish (69) ont montré que cette réaction était le résultat de l'acte photochimique primaire.

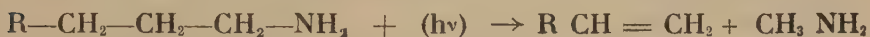


Un travail ultérieur de Bamford (5) sur la photodécomposition des amines aliphatiques en phase gazeuse a donné un

processus primaire analogue, dont celui que nous indiquons plus haut se rapproche beaucoup. Cette hypothèse que nous faisons a, de plus, déjà été avancée par Wetmore et Taylor (6), Johnson et Taylor (7) et Booth et Norrish (14) en ce qui concerne la phase gazeuse et la phase liquide.

Cette hypothèse explique bien nos résultats et du fait de certaines considérations, nous pensons pouvoir admettre ce schéma réactionnel comme valable dans le cas présent. Ces considérations portent sur les quatre points suivants.

— a) En effet, la quantité de produit non saturé ne dépasse jamais la quantité équivalente d'hydrogène ; nous ne pouvons donc pas avoir un schéma de décomposition analogue à ce qui se passe dans le cas des cétones ou aldéhydes, du type :



car il conduirait à un excès de produit non saturé.

— b) Le principe de Franck et Rabinowitch (71) exprime le fait que les radicaux produits par la cassure d'une liaison chimique en solution sont retenus ensemble dans une cage faite de molécules de solvant et peuvent se choquer deux à trois fois avant de « s'échapper ».

Dans de telles conditions, la recombinaison primaire joue un grand rôle dans le sort des radicaux et explique le rendement quantique généralement bas des réactions photochimiques en solution.

Il semble probable, à partir de ce principe, qu'il existe une alternative autre que cette recombinaison primaire. L'hydrogénation de $H^\bullet$ par $R-NH^\bullet$ semble possible ; cette probabilité augmente évidemment avec la température, il apparaît que la quantité d'hydrogène va augmenter aux dépens de celle d'hexène.

Remarquons encore que, le même résultat est obtenu lorsqu'on augmente la concentration. Dans ce cas, en effet, on introduit alors la probabilité de terminaison de réaction dans laquelle, les radicaux C_6H_{13} , au lieu de donner des réactions d'échange d'hydrogène avec le solvant jusqu'à addition de deux d'entre eux, peuvent être hydrogénés aux dépens des molécules d'amine.

— c) Trotman, Dikenson et Steacie (72) ont montré que pour les réactions des radicaux méthyle les énergies d'activation pour « l'extraction d'hydrogène » des hydrocarbures aliphatiques et des amines, différaient très peu. Donc aux concentrations plus importantes en amine, on peut envisager des réactions du type :



Il est clair que la première ne modifie pas l'issue de la réaction puisqu'elle se borne à un retour du schéma précédemment envisagé. La deuxième toutefois, comporte la probabilité de formation d'un composé ultime du type $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$ dans lequel la non saturation a pénétré dans la chaîne hydrocarbonée de l'amine. Cette non saturation est passée inaperçue de notre part assez longtemps, du fait que nous dosions ce produit sous forme d'amine. Le bilan pondéral des réactions montrant un déficit pour les concentrations plus élevées, nous avons pensé à effectuer un tel dosage.

Il est évident qu'un tel processus ne modifie pas la quantité d'hydrogène apparu, mais il ne conduit pas à la formation d'hexène d'où la croissance du rapport hydrogène/hexène.

— d) Il faut ici également signaler le cas particulier occupé par l'isopropylamine. En effet, ce corps possède un carbone secondaire ce qui confère une mobilité plus grande à l'hydrogène qu'il porte. Des études similaires effectuées sur des alcools secondaires ont montré que la réaction se faisait par départ de l'hydrogène secondaire (73), c'est le cas notamment de l'alcool isopropylique qui conduit à de l'hydrogène et de l'acétone (74).

Il n'est pas exclu que ce type de décomposition intervienne pour une partie dans la réaction globale observée. Le destin du radical ainsi créé pourrait être celui du radical $\text{R NH}\bullet$, c'est-à-dire qu'il évoluerait vers une hydrogénation aux dépens du solvant. Toutefois, le fait que le rendement de la réaction avec les autres amines soit de même ordre de grandeur, tend à nous prouver que le processus par départ d'un hydrogène secondaire n'intervient que pour une petite partie dans la réaction totale.

Le mode d'action des rayons ultraviolets sur les amines en

solution dans l'hexane est, pensons-nous, assez voisin de ce qu'il est pour la phase gazeuse. Les réactions secondaires font que le bilan de la réaction se solde par une décomposition de l'hexane, décomposition qui est probablement photocatalysée en quelque sorte par l'amine.

B) SOLUTIONS AQUEUSES.

L'action primaire de la lumière ultraviolette peut s'envisager de deux façons :

— soit par départ d'hydrogène sur l'azote



— soit par coupure de la liaison C-N



Ces deux hypothèses peuvent également être envisagées.

Toute autre hypothèse provoquant une modification du squelette hydrocarboné est à éliminer car des produits différents de ceux qui sont obtenus ici se trouveraient alors dans la solution. Nous n'avons noté, rappelons-le, ni hydrocarbure, ni hydrogène dans les produits terminaux (analyses faites à 3 % près). De plus l'hydrogène porté par l'atome d'azote est, dans les conditions normales, plus mobile que ceux portés par le carbone (dans les composés de même type que les amines) (75) (76) : il y aurait donc plutôt le processus (1) que départ d'hydrogène sur la chaîne hydrocarbonée.

— a) En ce qui concerne la première hypothèse, nous allons faire quelques remarques : tout d'abord, la molécule d'amine, se trouvant en solution dans l'eau, est à l'état solvaté. Le groupement NH_2 fixe plusieurs molécules d'eau, soit par les atomes d'hydrogène, soit par les deux électrons libres de l'azote. Il y a donc une stabilisation de ce groupement.

Donc dans l'eau nous pouvons penser que la rupture d'une liaison N-H est plus difficile que dans l'hexane. Le fait que nous obtenions au contraire un rendement supérieur tend donc à faire penser à un autre mécanisme.

— b) Un autre point à noter est la présence d'ammoniaque dans la solution à la fin de l'expérience. L'apparition de ce produit est difficilement explicable si l'on admet la coupure de la liaison N-H, et non celle de C-N.

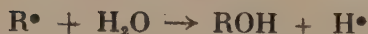
— c) D'autre part si l'on admet la formation de $H^\bullet$, il est probable que ce radical réagit sur l'eau, donnant éventuellement un dégagement d'hydrogène et en présence d'oxygène, de l'eau oxygénée. Or, ce dernier produit n'a jamais été mis en évidence sauf à l'état de traces dans le cas où nous avons provoqué la photolyse de l'eau par des rayonnements inférieurs à 2.000 Å.

— d) Enfin, le dernier facteur à mettre en évidence est le comportement des solutions en présence de nitrates lors de l'irradiation. Nous avons vu que l'addition de nitrate ne modifie pas sensiblement la photodécomposition de l'amine : la quantité d'ammoniaque n'est changée que dans de petites proportions et nous n'avons noté aucune trace de nitrite.

Ceci semble être un argument important s'inscrivant en faux contre le mécanisme (1). En effet, les nitrates sont très bons capteurs d'hydrogène naissant et leur grande réactivité vis-à-vis de ce composé a été constatée dans tous les travaux relatifs aux irradiations de solutions diluées ou concentrées (78, 79). Les nitrates dans ces conditions donneraient des nitrites et quelquefois du dioxyde d'azote (80).

Nous pensons donc valablement pouvoir considérer le mécanisme (2) comme représentant l'action primaire des rayons ultraviolets.

Cette action, en l'absence d'oxygène, serait suivie par :



c'est-à-dire action de chacune des particules formées sur le solvant et recombinaison des deux radicaux obtenus secondairement. La lumière n'intervient pas dans ces réactions.

Ce schéma réactionnel permet d'expliquer l'apparition d'ammoniaque dans la solution, ainsi que celle d'un alcool.

Les réactions d'hydrogénation des radicaux $R^\bullet$ et $H^\bullet$ à partir soit des molécules d'amine, soit des molécules de solvant, n'ont probablement pas lieu : en effet, elles conduiraient nécessairement à de l'hydrogène ou à un hydrocarbure.

Le fait d'opérer en solution diluée ne nous a pas permis d'observer des réactions de dimérisation du type :



Cette éventualité se traduirait en effet par une diminution de la production d'alcool. Il est probable également que le radical $R^\bullet$ obtenu soit très vite attaqué par les molécules d'eau qui l'entourent, car il est très réactif. Dans le cas particulier de l'isopropylamine, ce radical a encore quelque sujet de réactivité supplémentaire car il est probable qu'il possède une forme non saturée vinylique qui est aussi très réactive :



Ce phénomène d'isomérisation très rapide des radicaux hydrocarbonés a d'ailleurs été mis en évidence, en particulier pour le radical n-propyl (84).

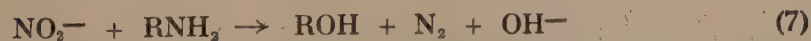
Action de l'oxygène :

Ce schéma rend ainsi compte des résultats expérimentaux relatifs à la photolyse des amines dans l'eau, en l'absence d'oxygène. Pour les cas où l'oxygène intervient, le processus suivant peut être envisagé.

L'action primaire serait toujours la même :



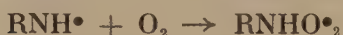
suivie des mêmes réactions que dans le cas des solutions sans oxygène. De plus, ici, nous aurions oxydation des radicaux ainsi produits et en particulier :



L'évolution du radical $\text{NH}_2^\bullet$ en solution en présence d'oxygène a été étudiée par J. Weiss (64). La formation de nitrite est liée à la présence d'oxygène.

La réaction (7) explique la présence d'azote dans la phase gazeuse. Nous devons remarquer que cette dernière réaction se produit ici en milieu basique, alors qu'elle a lieu habituellement en milieu acide. L'absence de nitrite dans la solution, sauf à l'état de traces, nous conduit cependant à considérer cette réaction comme réelle ; il n'est pas exclu d'ailleurs qu'elle se produise avec l'aide de la lumière ultraviolette. Au total il y aurait donc deux réactions qui nécessiteraient l'intervention lumineuse, ce qui expliquerait la variation du rendement quantique en fonction de l'intensité de la source dans ce cas.

Action des longueurs d'onde inférieures à 2.000 Å : Nous voyons que l'hypothèse (2) permet d'expliquer les résultats aussi bien en présence qu'en l'absence d'oxygène. Le cas de l'irradiation sans avoir préalablement filtré les radiations inférieures à 2.000 Å peut s'expliquer partiellement à l'aide du même mécanisme, mais il y a pensons-nous, en plus de ce mode d'action, une action directe sur l'eau qui rappelle les réactions radiochimiques. Nous pensons que le mécanisme se rapproche alors assez de celui proposé par J. Weiss (85), pour l'action des rayons X sur les solutions aqueuses d'amines :



avec transformation de ce dernier radical en RNO_2 par oxydation. Dans cette étude, l'auteur envisage également la possibilité de formation d'oxime du type $\text{RCH}=\text{N}-\text{OH}$ par réduction et isomérisation de $\text{RNHO}_2^\bullet$. Ceci indique bien la complexité des réactions se produisant lors d'une telle expérience.

Dans notre cas, étant donné la faible proportion de radiations inférieures à 2000 Å, nous avons obtenu au total une quantité faible, mais certaine, de ces produits. Nous pensons pouvoir expliquer leur présence ainsi.

Pour l'étude des solutions rigides, nous pouvons penser que le radical provoquant l'absorption vers 3400 Å est le radical $\text{RNH}^\bullet$. Toutefois, aucune donnée précise ne nous permet de faire cette hypothèse, si ce n'est l'absorption voisine

— 3 380 A — trouvée par Schnepf et Dressler (103) pour le radical libre $\text{NH}^\bullet$.

Au total, pour l'étude des solutions d'amines, répétons que les mécanismes proposés ne sont que des hypothèses parmi beaucoup d'autres. Toutefois, étant donné que des mécanismes voisins ou similaires ont été envisagés pour la photochimie en phase gazeuse des amines ou en solution pour des produits du même type, et que, de plus, nous pouvons, à l'aide de ces hypothèses, rendre compte de la majorité des résultats que nous avons obtenus, nous pensons pouvoir les considérer comme valables.

CONCLUSION

De notre étude, en plus des résultats relatifs aux propriétés physiques et aux méthodes de purification que nous avons trouvées, nous pouvons retenir, sur la photochimie des amines en solution les points suivants :

— 1° Les amines en solution sont décomposées par la lumière ultraviolette dont la longueur d'onde est inférieure à 2400 Å.

— 2° Suivant la polarité du solvant, l'action primaire de la lumière est différente : dans l'hexane, nous obtenons :



dans l'eau :



Dans tous les cas, cette action a lieu sur les molécules et non sur les ions.

— 3° Les réactions secondaires sont donc également différentes et elles conduisent dans le cas de l'hexane à une décomposition du solvant.

— 4° Les principaux produits de la décomposition sont :

— l'hexène et de l'hydrogène dans le cas de l'hexane ;

— l'ammoniaque et un alcool dans le cas de l'eau.

— 5° L'augmentation de température provoque une décroissance de l'effet photochimique sur les solutions aqueuses et une augmentation de cet effet dans le cas des solutions dans l'hexane.

— 6° Au fur et à mesure de l'allongement de la chaîne hydrocarbonée, l'importance de la réaction décroît. Toutefois, nous notons une alternance d'efficacité selon la parité du nombre d'atomes de C, les termes à nombre pair réagissent

plus facilement. De plus, les composés du type iso ont une famille de réactions plus importante que les termes à chaîne droite. Parmi ces composés, l'isopropylamine occupe encore une situation privilégiée.

Le comportement des amines en solution est donc assez voisin de celui des amines à l'état gazeux aussi longtemps que le solvant n'est pas polaire. Dans le cas de l'eau comme solvant, nous obtenons les mêmes résultats que ceux obtenus en phase vapeur par l'emploi d'énergies lumineuses plus importantes (86). La présence et l'action de l'eau ont pour effet global, donc, d'abaisser le niveau d'énergie nécessaire à l'accomplissement d'une telle réaction. (Dans la phase gazeuse, il est nécessaire pour couper la liaison C-N, d'opérer à l'aide de l'ultraviolet du vide, alors qu'en solution dans l'eau il suffit de la longueur d'onde de 2300 Å environ.)

Le phénomène d'abaissement de l'énergie nécessaire à la photodécomposition est totalement différent d'une sensibilisation. Toutefois l'emploi de produits comme certains oxydes tels que l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, qui ont une action sensibilisatrice peut être envisagé. Nous avons tout à fait sommairement vérifié l'augmentation de la décomposition en présence de ces composés, ainsi que l'abaissement de la limite supérieure des longueurs d'ondes actiniques.

Des produits mieux adaptés tels que la chlorophylle, par exemple, peuvent sensibiliser de façon à abaisser encore cette énergie jusque dans le domaine visible. A ce moment, la production de nitrate devient importante. C'est ce qu'ont montré G. Rao et K.-M. Pandalai (12) qui utilisaient le soleil comme source.

Ceci peut s'expliquer peut-être par l'absence d'absorption des nitrites et nitrates dans le domaine du visible, ainsi que l'impossibilité de la réaction (7).

La possibilité d'obtention d'une telle transformation directe d'amines en nitrites ou nitrates, par la lumière visible, en présence de chlorophylle et autres sensibilisateurs, est intéressante, car on peut penser qu'elle s'effectue dans la nature, remplaçant ainsi l'action de certaines bactéries.

Dans un domaine différent, les réactions photolytiques que nous avons étudiées présentent l'intérêt de pouvoir servir, dans le cas où nos hypothèses sont exactes, de sources de radi-

caux en solution. Cette possibilité est précieuse pour le problème des synthèses de composés organiques nouveaux ou d'obtention difficile.

Du point de vue des réactions des amines, nous pouvons penser que, dans les cas où nous désirerons une attaque de la liaison N-H, nous aurons intérêt à opérer en phase gazeuse ou en solution dans un solvant non polaire. Au contraire, toutes les fois où nous désirerons une attaque de la liaison C-N, les meilleures conditions seront réunies en opérant dans un solvant polaire, et par exemple dans l'eau.

Nous pensons également que notre étude pourra nous servir pour aborder le cas du comportement photochimique des produits importants que sont les acides aminés et plus généralement les protéines.

En effet, la complexité de ces produits ne permet pas de les étudier directement ; des relations très générales seulement peuvent se déduire des résultats obtenus. C'est la raison pour laquelle il nous a semblé utile de commencer par l'étude de produits relativement simples. Bien que cette étude soit déjà complexe, nous espérons qu'elle nous éclairera et nous permettra d'arriver de proche en proche à la compréhension du comportement photochimique et même chimique proprement dit des protéines.

BIBLIOGRAPHIE

- 1a. P. JOB. — *Bull. Soc. chim.*, 1923, 33, 1950.
- 1b. P. JOB. — Les Méthodes Physiques appliquées à la Chimie, 1^{re} Edition, G. DOIN et Cie, Paris, 1926, p. 178.
2. R.-J. BATES et H.-S. TAYLOR. — *J. amer. chem. Soc.*, 1927, 49, 2438.
3. H.-J. EMELEUS et H.-S. TAYLOR. — *J. amer. chem. Soc.*, 1931, 53, 3370.
4. H.-J. EMELEUS et L.-J. JOLEY. — *J. chem. Soc.*, 1935, 1612.
5. C.-H. BAMFORD. — *J. chem. Soc.*, 1939, 17.
6. O.-C. WETMORE et H.-A. TAYLOR. — *J. chem. Phys.*, 1944, 12, 61.
7. C.-I. JOHNSON et H.-A. TAYLOR. — *J. chem. Phys.*, 1951, 19, 613.
8. J.-S. WATSON et B. de B. DARWENT. — *J. chem. Phys.*, 1952, 20, 1041.
9. H. GESSER, J.-T. MULHAUPT et J.-E. GRIFFITHS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 4834.
10. K. PFORDTE et G. LEUSCHNER. — *Atompraxis, Dtsch.*, 1960, 6, 50,55.
11. H. GAFFRON. — *Ber.*, 1927, 60, 2229.
12. G.-G. RAO et K.-M. PANDALAI. — *J. indian chem. Soc.*, 1934, 11, 623-7.
13. H. OBATA et M. KOIZUMI. — *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1957, 30, 136-41.
14. G.-H. BOOTH et R.-G.-W. NORRISH. — *J. chem. Soc.*, 1952, 188.
15. M. HAÏSSINSKY. — La Chimie nucléaire et ses applications, 1^{re} Edition, Masson et Cie, Paris, 1957, p. 316 et 346.
16. J. TIMMERMANS. — *Bull. Soc. Chim. belges*, 1921, 30, 62.
17. J. TIMMERMANS et Th.-J.-F. MATTAAR. — *Bull. Soc. Chim. belges*, 1921, 30, 213.
18. A. BERTHOUD. — *J. Chim. phys.*, 1917, 15, 1.
19. K. LOFFLER. — *Ber.*, 1910, 43, 2031.
20. F.-M. JAEGER. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1917, 701, 1.
21. M. MUGDAN. — *Ann. Chem.*, 1897, 298, 131 et 145.
22. J. VON BRAUN, G. BLESSING et F. ZOBEL. — *Ber.*, 1923, 56, 1988.
23. D.-R. STULL. — *Ind. Engng. Chem.*, 1947, 69, 457.

24. M.-F. ROGERS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 457.
25. A. SIMON et J. HUTER. — *Z. Elektrochem.*, 1935, 41, 28-33.
26. C. ROBERTSON et V.-K. LA MER. — *J. phys. Chem.*, 1931, 35, 1953.
27. J. LANGE. — *Z. phys. Chem.*, 1936, 177, 193.
28. W.-J. TAYLOR et F.-D. ROSSINI. — *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 1944, 32, 197-213.
29. B.-J. MAIR, A.-R. GLASGOW et F.-D. ROSSINI. — *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 1941, 26, 591-620.
30. M.-R. SCHMIDT et H.-C. JONES. — *Amer. chem. J.*, 1909, 42, 37.
31. H. LUND et J. BJERRUM. — *Ber.*, 1931, 64, 210.
32. L. DE BROUCKÈRE et A. PRIGOGINE. — *Bull. Soc. chim. belges*, 1938, 47, 399.
33. J. MITCHELL et D.-M. SMITH. — Aquametry ; Application of the K.F. Reagent to quantitative analysis involving water. *Inter-science Publishers*, New-York, 1948.
34. I.-M. KOLTHOFF et R. BELCHER. — Volumetric Analysis, vol. III, chap. IX : Determination of water with K.F. Reagent. *Inter-science Publishers*, New-York, 1957.
35. A. CASTILLE et V. HENRI. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, 6, 299.
36. M.-E. MACLEAN, P.-J. JENCKS et S.-F. ACREE. — *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 1945, 34, 271.
37. B. POUYET. — *C.-R. Acad. Sci.*, 1963, 256, 1283.
38. G.-S. FORBES et W.-G. LEIGHTON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1930, 52, 3139.
39. G.-S. FORBES, G.-B. KISTIAKOWSKY et L.-J. HEIDT. — *J. amer. chem. Soc.*, 1932, 54, 960.
40. E.-J. BOWEN. — The Chemical Aspects of Light, 2^e Edition, Clarendon Press, Oxford, 1946.
41. B. POUYET. — *Bull. Soc. chim.*, 1962, 10, 1756.
42. B. POUYET. — *Bull. Soc. chim.*, 1962, 10, 1864.
43. L. DEBIAIS. — *Thèse Doct. Sciences phys.*, Nancy, 1954, p. 34.
44. M. AUMERAS, R. PERRIN et Mlle F. BELLEY. — *Bull. Soc. chim.*, 1959, 5, 691.
45. X. TARRAGO. — Effets chimiques des rayons γ sur les solutions aqueuses de quelques composés de l'Azote. *Thèse Sciences physiques*. Masson et Cie, Paris, 1950.
46. M. LEFORT. — *J. phys. et le Rad.*, 1956, 17, 164 A.
47. K.-B. SANDEL. — *Naturwissenschaften*, 1962, 49, 12-13.
48. B. POUYET et R. AMOUROUX. — *Bull. Soc. chim.*, 1961, 12, 2214.
49. I.-M. KOLTHOFF et J.-J. LINGANE, Vol. II, 2^e Ed. *Interscience Publishers*, New-York, 1952, p. 423 et 769.

50. N.-A. FUKS et M.-A. RAPPOPORT. — *Dokl. Akad Nauk S.S.S.R.*, 1948, 60, 1219.
51. B. LUBOCHINSKY et J.-P. ZALTA. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1954, 36, 1363.
52. C. NEUBERG. — *Biochem. Z.*, 1914, 6, 756.
53. E.-G. SCHMIDT. — *Ind. Engng Chem. Anal. Ed.*, 1939, 11, 99.
54. F.-R. DUKE. — *Ind. Engng Chem. Anal. Ed.*, 1945, 17, 572-3.
55. E.-P. CARR et H. STÜKLEN. — *J. chem. Phys.*, 1936, 4, 756.
E.-P. CARR et G.-F. WALTER. — *J. chem. Phys.*, 1936, 4, 760.
56. M. AUMERAS et B. POUYET. — *Bull. Soc. chim.*, 1959, 10, 1443.
57. G.-N. LEWIS et D. LIPKIN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1942, 64, 2801.
58. G.-N. LEWIS, D. LIPKIN et T.-T. MAGEL. — *J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 3005.
59. G.-N. LEWIS, T.-T. MAGEL et D. LIPKIN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1940, 62, 2975.
60. N.-F. HALL et M.-R. SPRINKLE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1932, 54, 3469.
61. P. BONET-MAURY et M. LEFORT. — *C.R. Acad. Sci.*, 1948, 226, 173.
62. A. JABLONSKY. — *Z. Phys.*, 1931, 70, 723-32.
63. G.-L. LAPPIN et L.-C. CLARK. — *Anal. Chem.*, 1951, 23, 541-2.
64. T. RIGG, C. SCHOLES et J. WEISS. — *J. chem. Soc.*, 1952, 8, 3034.
65. L. PAULING. — La nature de la liaison chimique, traduit de la 2^e Ed. Presses Universitaires de France, Paris, 1949, p. 287.
66. G.-N. LEWIS, T.-T. MAGEL et D. LIPKIN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1942, 64, 1774.
67. J.-E. LEFFLER. — The reactive intermediates in organic chemistry, *Interscience Publishers*, New-York, 1956.
68. L. FARKAS. — *Z. phys. Chem.*, 1933, B, 23-89.
69. C.-H. BAMFORD et R.-G.-W. NORRISH. — *J. chem. Soc.*, 1938, 1531.
70. D.-G. BARNARD-SMITH et P.-T. WHITE. — *Anal. chim. Acta*, 1957, 17, 125-132.
71. J. FRANCK et E. RABINOWITCH. — *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 120.
72. A.-F. TROTMAN-DIKENSON et E.W.-R. STEACIE. — *J. chem. Phys.*, 1951, 19, 329.
73. K. PFORDTE et G. LEUSCHNER. — *Strahlentherapie*, 1960, 111, 3, 417-422.
74. L. FARKAS et HIRSHBERG. — *J. amer. chem. Soc.*, 1937, 59, 2450.
75. R.-K. BRINTON et D.-M. VOLMAN. — *J. chem. Phys.*, 1952, 20, 25.

76. R.-K. BRINTON. — *Canad. J. Chem.*, 1960, 38, 1339.
77. V.-J. HARDING et R.-M. MACLEAN. — *J. biol. Chem.*, 1916, 25, 337.
V.-J. HARDING et F.-H.-S. WARNEFORD. — *J. biol. Chem.*, 1916, 25, 319.
78. H.-A. MAHLAMN et G.-K. SCHWEITZER. — *J. inorg. nucl. Chem.*, 1958, 5, 21.
79. R.-G. SOWDEN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 1263.
80. H.-A. SCHWARTZ et A.-J. SALZMAN. — *Rad. Res.*, 1958, 9, n° 5, 502.
81. V.-W. REID et R.-F. TRUELOVE. — *Analyst*, 1952, 77, 325-8.
82. F. TURBA, R. HAUL et G. UHLEN. — *Angew. Chem.*, 1949, 61, 74-75.
83. L.-R. JONES et J.-A. RIDDICK. — *Anal. chem.*, 1952, 24, 1533-6.
84. O.A. REUTOV et T.-N. SHETKINA. — *Tetrahedron*, 1962, 18, 305-10.
85. G. LEUSCHNER et K. PFORDTE. — *Ann. Chem.*, 1958, 619, 1-9.
86. G. LEUSCHNER et K. PFORDTE. — *Ann. Chem.*, 1961, 646, 2.530.
87. N. FELICI. — *C.R. Acad. Sci.*, 1960, 250, 3962.
88. N. FELICI. — *C.R. Acad. Sci.*, 1960, 251, 953.
89. G. BRIÈRE et N. FELICI. — *C.R. Acad. Sci.*, 1962, 255, 288.
90. M. PESEZ et P. POIRIER. — Méthodes et réactions de l'analyse organique. Tome 1, Masson et Cie, Paris, 1952, p. 192.
91. J.-P. PHILPOT, E.-C. RHODES et C.-W. DAVIES. — *J. chem. Soc.*, 1940, 84.
92. E. NEUZIL, J. JOSSELIN et J.-C. BRETON. — *C.R. Acad. Sci.*, 1961, 252, 119.
93. L. PAULING. — *J. amer. chem. Soc.*, 1932, 54, 3570.
94. L. PAULING et SHERMAN. — *J. chem. Phys.*, 1933, 1, 606.
95. K. PITZER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1948, 70, 2140.
96. J.-A. BUTLER et C.-N. RAMCHANDANI. — *J. chem. Soc.*, 1935, 952.
97. M. LETORT. — Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques, Hermann et Cie, Paris, 1937, T. I et II, p. 44 et 23.
98. A.-A. MARYOTT et E.-A. SMITH. — Table of dielectric constants of pure liquids. Circulaire du N.B.S., août 1951.
99. R. GUIZONNIER et F. TARIS. — *C.-R. Acad. Sci.*, 1961, 253, 943.
100. E.-E. BLAISE et L. PICARD. — *Ann. Chim.*, 1912 (8), 25, 261.
101. C.-G. SCHMITT et C.-E. BOORD. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 759.
102. R. WILKINSON. — *J. chem. Soc.*, 1931, 3060.
103. O. SCHNEPP et K. DRESSLER. — *J. chem. Phys.*, 1960, 32, 1682.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	7
INTRODUCTION	9
PLAN DE L'ÉTUDE	15
CHAPITRE PREMIER. — PRÉPARATION DES PRODUITS DE DÉPART. CONTRÔLE ET RÉSULTAT DE LA PURIFICATION	17
<i>Purification</i>	17
— <i>Etude des diverses amines</i>	17
— <i>Contrôles de pureté</i>	20
— points de fusion	21
— conductivité	26
— <i>Etude des Solvants</i>	31
— Préparation	31
— Contrôle de pureté	31
<i>Préparation des Solutions</i>	32
— Dégazage	33
CHAPITRE II. — TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	35
<i>Conditions d'Expérimentation photochimique</i>	35
Les Sources	36
Dosimétrie du rayonnement	38
<i>Contrôle des réactions photochimiques</i>	38
Appareils à dégagement et absorption	39
Montage de mesure de l'absorption U.V.	44
<i>Analyse des produits formés</i>	45
— phase aqueuse	46
— colorimétrie	46
— chromatographie	51
— spectre infrarouge et dérivé cristallisé	53

— Solutions dans l'hexane	54
Dérivé dibromé	55
— Phase gazeuse	56
<i>Spectrographie en solvant rigide</i>	57
CHAPITRE III. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	61
<i>Solution d'isopropylamine</i>	61
— <i>Solutions aqueuses</i>	61
— influence de la longueur d'onde	63
— » de l'intensité de la source	65
— » de la concentration	66
— » du pH	68
— » de la température	72
— » de la présence d'oxygène	76
— » des longueurs d'ondes inférieures à 2.000 Å	79
— <i>Solutions dans l'hexane</i>	81
— influence de la longueur d'onde	82
— » de la concentration	83
— » de la température	84
— » des produits formés	87
— <i>Solutions rigides</i>	88
<i>Solutions d'autres amines</i>	88
— influence de la concentration	91
— » du pH	92
— » de la température	96
CHAPITRE IV. — DISCUSSION DES RÉSULTATS	105
— Discussion	105
— Essai d'interprétation :	
— Solutions dans l'hexane	108
— Solutions aqueuses	111
— Action de l'oxygène	113
CONCLUSION	117
BIBLIOGRAPHIE	121

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

**LA PHOTOCHEMIE
EN SYNTHÈSE ORGANIQUE**

VU :

Les Membres du Jury,

MM. M. AUMÉRAS, *Président*

J. COLONGE, *Examineur*

J. JANIN, *Examineur*

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen

de la Faculté des Sciences,

M. J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 11 mai 1963.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

